



**Empleo de fosfoyeso y espuma de azucarería
para mejorar la capacidad de retención de As, Cd
y Tl en un suelo ácido**

TESIS DOCTORAL

Javier Aguilar Carrillo de Albornoz
Madrid, 2008

**Empleo de fosfoyeso y espuma de azucarería
para mejorar la capacidad de retención de As, Cd
y Tl en un suelo ácido**

TESIS DOCTORAL

Javier Aguilar Carrillo de Albornoz
Madrid, 2008

Directores

María Teresa García González
Fernando Garrido Colmenero

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de Tesis, la Dra. María Teresa García González y el Dr. Fernando Garrido Colmenero, por abrirme las puertas a la investigación y haber depositado su confianza en mí y en la realización de este trabajo. A pesar de tener otras muchas ocupaciones y de sufrir serias dificultades a lo largo de este periodo, se comprometieron y trabajaron intensamente para sacar esta Tesis adelante. Por vuestros ánimos constantes, vuestros consejos siempre oportunos y vuestras palabras adecuadas en cada momento, muchísimas gracias.

En segundo lugar, es obligado citar a Laura Barrios, Jefe del Servicio del Departamento de Estadística, quien no solamente figura en varias partes de este trabajo sino que además lo ha seguido muy de cerca, mostrando un gran interés en su realización. También quisiera agradecer su entera disposición e incalculable ayuda en el tratamiento estadístico de los datos.

También quisiera dar las gracias a la Dra. Pilar Carral, Profesora Titular del Departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid y tutora de esta Tesis Doctoral, por su gran amabilidad y colaboración en todo momento.

Y por último, pero no por ello menos importante, me gustaría agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado y apoyado, en la medida que sea, a lo largo de todo este tiempo. A todos, gracias, de verdad.

Esta Tesis Doctoral ha sido desarrollada con la ayuda de una beca Predoctoral de Formación de Personal Investigador (FPI) del Ministerio de Ciencia y Tecnología asociada a los proyectos del Plan Nacional AGL2002-04545-C03-01 y AGL2005-07017-C03-03. Por último, se agradece a Fertiberia S.A. y Azucarera Ebro S.A. el suministro de los subproductos industriales.

CONTENIDO

I. Introducción	3
II. Objetivos	25
III. Materiales y aplicación de las enmiendas al suelo	27
IV. Efecto de la aplicación en campo de fosfoyeso y espuma de azucarería en las propiedades físico-químicas del suelo	39
V. Efecto de la aplicación en campo de fosfoyeso y espuma de azucarería en la retención As, Cd y Tl: Experimentos cinéticos y en equilibrio químico	51
VI. Efecto de la aplicación en campo de fosfoyeso y espuma de azucarería en la sorción/desorción de As, Cd y Tl	79
VII. Efecto de la aplicación en laboratorio de fosfoyeso y espuma de azucarería en la lixiviabilidad potencial y distribución de As, Cd y Tl en la fase sólida del suelo	107
VIII. Conclusiones	125

I. INTRODUCCIÓN

1. RESUMEN	4
2. ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO	6
3. EL PORQUÉ DEL As, Cd y Tl	9
4. MÉTODOS PARA REDUCIR LA MOVILIDAD DE ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO	11
5. BIBLIOGRAFÍA	16

1. RESUMEN

Los elementos traza son frecuentes en el medio ambiente. Proceden de fuentes tanto naturales como antrópicas. Aunque ciertos elementos son esenciales para el crecimiento animal y vegetal (micronutrientes), si se presentan en concentraciones superiores a las necesarias pueden llegar a ser tóxicos. Los elementos están sujetos a un conjunto de procesos biogeoquímicos en las superficies reactivas de los minerales de la arcilla, de los óxidos e hidróxidos metálicos, de las sustancias húmicas y de las raíces y microorganismos. Estos procesos controlan la solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los elementos en el medio.

Para reducir el riesgo que la presencia en el suelo de estos elementos en concentraciones altas supone para la conservación del entorno, en los últimos años, se están desarrollando con especial énfasis científico, distintas técnicas de retención *in situ* de elementos tóxicos mediante la adición de productos enmendantes al suelo. Mediante la aplicación de estas enmiendas, la concentración en el suelo de los elementos tóxicos no disminuye pero se puede conseguir una reducción significativa de su movilidad potencial y biodisponibilidad, minimizando así el riesgo de que alcancen la cadena trófica o contaminen de forma casi irreversible las reservas hídricas.

Para este fin, se han empleado distintos materiales para paliar la contaminación del suelo por elementos tóxicos tales como caliza, caliza dolomítica, oxi-hidróxidos de Ca, Mg, Fe, Al y Mn, fosfatos y fertilizantes fosfatados, roca fosfórica, zeolitas y cemento, entre otros. Sin embargo, una opción contemplada en los últimos años es la utilización de subproductos industriales de distinta procedencia con una triple finalidad:

1. Aumentar la capacidad de retención de elementos tóxicos en suelos y sedimentos para prevenir los procesos de contaminación o para recuperar zonas contaminadas.
2. Modificar la forma química de las especies contaminantes para reducir su toxicidad potencial.
3. Dar una vía de utilización controlada a dichos residuos y reducir el riesgo potencial asociado a su almacenamiento en vertederos.

Algunos de los subproductos industriales empleados como alternativa a las técnicas tradicionales de remediación de suelos son el fosfoyeso, la beringita, el barro rojo, la espuma de azucarería, el residuo dolomítico de convertidor o el yeso rojo. El uso

de estos residuos se justifica por un lado, porque en su composición química y mineralógica, predominan las fases minerales y orgánicas que componen otros materiales utilizados tradicionalmente, y por otro, porque contienen ligandos que modifican la especiación química de los elementos o promueven reacciones de sorción de los mismos en la matriz del suelo.

2. ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO

El contenido y la distribución de los metales en la corteza terrestre han sufrido cambios importantes en las últimas décadas (Adriano, 2001). El aumento de la población y el crecimiento de la actividad industrial han dado lugar a un incremento de la actividad extractiva de estos elementos y su uso en diferentes procesos productivos que en último caso, está suponiendo su reincorporación en los ecosistemas terrestres y acuáticos en formas químicas y concentración que se alejan de lo natural. Esta incorporación masiva o continua rompe en ocasiones el equilibrio de los ciclos biogeoquímicos naturales y genera procesos de degradación medioambiental de distinta intensidad que amenaza la conservación de nuestros recursos naturales y supone, cuando adquieren concentraciones excesivas, un riesgo para la salud.

El término *metal* se refiere en líneas generales a 70 elementos electropositivos de la tabla periódica que comparten algunas propiedades químicas, físicas y eléctricas tales como fuerza, maleabilidad y conducción de calor y electricidad. Los metales han sido clasificados tradicionalmente como ligeros, pesados, semi-metales (metaloideos), tóxicos o traza dependiendo de diversos criterios físicos y químicos tales como densidad, peso, número atómico, grado de toxicidad y concentración en el medio (Roberts et al., 2005). Ciertos metales y metaloides son esenciales para el crecimiento de las plantas; son los llamados micronutrientes entre los que se incluyen el B, Cu, Fe, Zn, Mn y Mo. Estos micronutrientes son requeridos en pequeñas cantidades, y un exceso de su concentración biodisponible en el suelo les convierte en tóxicos para distintos microorganismos, plantas, animales y el ser humano. Además de estos elementos, el As, Co, Cr, F, Ni, Se, Sn y V son también fundamentales para la nutrición animal (Adriano, 2001).

El término *metal pesado* hace referencia a elementos con densidades mayores de 5.0 g cm^{-3} y generalmente se asocia con una alta toxicidad y con procesos de contaminación ambiental (Adriano, 2001). Sin embargo, esta relación entre metal pesado y contaminación o toxicidad no siempre está basada en información química o toxicológica, por lo que según Duffus (2002), el término *metal pesado* carecería de significado en cuanto a toxicidad se refiere. Además, este término se ha venido empleando indiscriminadamente en la bibliografía e incluso en la legislación, asumiendo el error de considerar que todos los comúnmente llamados *metales pesados* son tóxicos (Duffus, 2002), cuando muchos de estos elementos son nutrientes esenciales para los seres vivos, y sólo lo llegan a ser si sobrepasan ciertos límites de concentración. El mal uso de este término puede, por tanto, reflejar poco rigor científico y, en consecuencia, en

esta Memoria se ha adoptado el término elemento tóxico para hacer referencia sólo a elementos, y por extensión a sus diferentes formas iónicas, que sean potencialmente tóxicos.

La presencia de elementos tóxicos en el suelo ha sido atribuida a fuentes naturales y antrópicas. En condiciones naturales los elementos suelen encontrarse en cantidades pequeñas, ya que como producto de las transformaciones geoquímicas son heredados de la roca madre, en donde suelen estar en concentraciones menores de 0.1%. Sin embargo, su presencia en el suelo es también consecuencia de prácticas agrícolas (aplicación de fertilizantes y plaguicidas), actividades propias de la industria metalúrgica (minería, depósitos de metales), producción de energía (gasolinas plomadas, manufacturación de baterías), microelectrónica, tratamiento de aguas residuales y deposiciones atmosféricas; estas últimas son una de las mayores aportaciones de elementos tóxicos a las plantas y los suelos (Sparks, 2005).

La toxicidad de los elementos no está relacionada solamente con su concentración en el suelo sino, de una manera muy directa, con la especiación o forma química en la que se encuentran. Así, mientras la cuantificación del contenido de elemento en el suelo es una medida importante para establecer el riesgo ambiental asociado a una zona contaminada, no permite evaluar con rigor la biodisponibilidad, movilidad potencial y destino final del contaminante (D'Amore et al., 2005). El ejemplo siguiente ilustra la importancia de la especiación de los elementos en relación con su toxicidad. Si se utiliza la concentración total de un elemento como el indicador para evaluar la contaminación de un determinado suelo, se podría decir que presentando una concentración de hasta 5000 mg de Pb por kg de suelo, este suelo sufriría una contaminación más severa, que otro suelo que presentara una concentración media de Pb un orden de magnitud menor. Sin embargo, supongamos que la especie mayoritaria en el primer suelo es galena (PbS ; $K_s = 10^{-28.4}$) y la del segundo suelo, cerusita (PbCO_3 ; $K_{sp} = 10^{-13.13}$). En estas condiciones y en base a cálculos termodinámicos, una mayor cantidad de Pb va a estar biodisponible y, por lo tanto, sujeta a procesos de lixiviación en el suelo que presenta menor concentración total de este elemento, al ser la cerusita mucho más soluble que la galena. En el caso del cromo, es su estado de oxidación lo que determina su toxicidad potencial; cuando se presenta en la forma Cr(IV) , como un oxianión tetraédrico en solución, el Cr es bastante soluble y móvil resultando además tóxico para los organismos (Babich y Stotzky, 1985; Gaughhofer y Bianchi, 1991). Por el contrario, cuando el Cr se presenta como Cr(III) , forma un complejo octaédrico, relativamente insoluble e inmóvil, con una escasa toxicidad potencial para los organismos

(Babich y Stotzky, 1985). Del estudio de estos dos escenarios hipotéticos se deduce que, en el análisis de las diferentes formas de retención de elementos tóxicos en el suelo, su especiación en las fases sólida y líquida es uno de los aspectos más importantes en la evaluación del riesgo medioambiental asociado a la presencia de estos elementos en zonas afectadas por la contaminación.

En la retención de elementos tóxicos en la matriz del suelo participan una serie de procesos biogeoquímicos de considerable complejidad y fuertemente interrelacionados con las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Estos procesos controlan la solubilidad, biodisponibilidad, movilidad y toxicidad de los elementos (Sparks, 1995; Adriano, 2001). Entre ellos destacan los siguientes:

1. Absorción por la planta
2. Retención en la superficie de las fases sólidas del suelo y en la materia orgánica, también llamado complejación superficial
3. Transporte a través del perfil del suelo, vía lixiviación o mediante el transporte asociado a los coloides
4. (Re)precipitación como una nueva fase en el suelo
5. Difusión a través de los microporos presentes en la matriz del suelo
6. Solubilización en la solución del suelo
7. Interacciones con microorganismos a través de reacciones redox y de metilación

Por lo tanto, hay que considerar todos estos procesos para comparar el riesgo medioambiental asociado a la presencia de elementos tóxicos en el suelo. La retención de elementos sobre las fases sólidas (orgánicas e inorgánicas) del suelo es uno de los principales procesos geoquímicos que determina su destino, transporte y biodisponibilidad en el suelo. Estas fases sólidas presentan una superficie específica y carga superficial considerables, que juegan un papel fundamental en la sorción de los elementos. La carga superficial puede ser negativa e independiente del pH de la solución del suelo como es en el caso de los minerales de la arcilla de carga permanente esmectita y vermiculita. La carga permanente procede de la sustitución iónica en la estructura de las arcillas. La carga también puede ser variable, llegando a ser más negativa a medida que aumenta el pH y producirse reacciones de desprotonación en los grupos funcionales superficiales correspondientes a los minerales de la arcilla, los oxihidróxidos metálicos (Fe, Al y Mn) y la materia orgánica. Del mismo modo, la carga superficial puede llegar a ser positiva si se producen reacciones de protonación de estos

mismos grupos funcionales. Los minerales de la arcilla y los oxi-hidróxidos de Fe y Al se consideran fases sólidas de carga variable (Sparks, 1995).

En los procesos de adsorción de solutos a partir de la solución del suelo se encuentran implicadas fuerzas físicas y químicas. Las interacciones físicas incluyen fuerzas de Van der Waals y complejos electrostáticos de esfera externa como es el caso de las reacciones de intercambio iónico (Sparks, 1995). Dentro de las interacciones químicas, que implican interacciones más cercanas, se incluye la formación de complejos de esfera interna en donde se encuentran involucrados mecanismos de intercambio de ligando, enlaces covalentes, y enlaces de hidrógeno (Stumm y Morgan, 1981; Sparks, 1995).

3. EL PORQUÉ DEL As, Cd y TI

Para el desarrollo de esta Tesis Doctoral, se eligieron el arsénico (As), cadmio (Cd) y talio (TI) como elementos tóxicos tipo. El interés en estos tres elementos se basó fundamentalmente en su elevada movilidad, en su habitual presencia conjunta en los episodios contaminantes, y en su naturaleza iónica diferente, es decir, un anión (As), un catión divalente (Cd) y un catión monovalente (TI) que, dotados de diferentes propiedades químicas y físicas, muestran un comportamiento geoquímico distinto en el suelo (McBride, 1994). Además, estos tres elementos forman parte de los 13 metales y semimetales considerados por Sparks (2005) como contaminantes prioritarios del medio ambiente.

El arsénico es un elemento extremadamente tóxico incluso en concentraciones bajas (Van Herreweghe et al., 2003). Su origen principal en el suelo es la roca madre sobre la que se desarrolla y también procede de los yacimientos asociados a minerales del tipo mispíquel (FeAsS), rejalgar (AsS) y oropimente (As_2S_3). Sin embargo, las actividades principales por las que se liberan compuestos de As al medio ambiente son aquellas que están relacionadas con la minería, la metalurgia, la agricultura, el manufacturado y el refinamiento de petróleo, entre otras (Adriano, 2001). Su comportamiento químico en el suelo es muy similar al del fósforo (P) por lo que algunas metodologías aplicadas al estudio del P en el suelo, han sido utilizadas para el estudio del As (Adriano, 2001). Dentro de la matriz del suelo, el As se encuentra generalmente asociado a los oxi-hidróxidos de Al y Fe (Goldberg, 2002), formando arseniatos de Ca (Bothe y Brown, 1999), asociado a carbonatos (Lombi et al., 2004) o incluido en las red

cristalina de algunos componentes minerales (Arai y Sparks, 2002). La solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad del As dependen fundamentalmente de su estado de oxidación (Masscheleyn et al., 1991). Las especies químicas en las que se presenta principalmente el As en el suelo son inorgánicas como arsenitos [As(III)] y arseniatos [As(V)], siendo las especies de As(III) más móviles y tóxicas que las de As(V) (Harrington et al., 1998), aunque el As(III) predomina sólo en condiciones reductoras. En condiciones aeróbicas (valores altos de Eh) las especies de As(V) son más estables, siendo H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} las formas químicas más frecuentes en el suelo (Matera et al., 2003).

El cadmio, por su parte, es considerado uno de los elementos más cancerígenos para el ser humano y presenta a su vez una gran toxicidad para las plantas (Kookama y Naidu, 1998; Voegelin y Kretzschmar, 2003; Deckert, 2005). Tiene una movilidad media a elevada en suelos ácidos bien drenados. Esta movilidad se debe a que la adsorción de Cd^{2+} sobre la materia orgánica, los minerales de la arcilla y los óxidos es muy lábil a pH menores de 6. Por encima de pH 7, el Cd^{2+} puede coprecipitar con el carbonato cálcico o precipitar como carbonato y fosfato de cadmio, compuestos que también pueden limitar la solubilidad de este metal. Una concentración de Cd en exceso en el suelo se relaciona con la industria minera, vertederos y trituradoras, la industria plástica y la microelectrónica. Asimismo, el uso de fertilizantes fosfatados contribuyen sensiblemente a la contaminación del ambiente por Cd (Sparks, 2005).

Por último, el talio es un elemento con una toxicidad mayor que la de Cd, Pb, Cu o Hg (Kazantzis, 2000). Sin embargo, hay pocos estudios detallados relacionados con la contaminación de suelos por Tl (Martín et al., 2004) y el conocimiento sobre su comportamiento biogeoquímico es limitado. Tanto en el suelo como en sistemas acuosos predomina la especie monovalente Tl^+ , que puede sustituir al potasio (K^+) en los feldespatos y silicatos debido a su radio iónico similar. La acumulación de Tl en el suelo es el resultado de la actividad antrópica (explotación agrícola, minería, combustión de carbón y producción de cemento) y geogénica (yacimientos de Zn, Pb, Cu, Ag) (Nriagu, 1998). Además, yacimientos con elevadas concentraciones de As suelen presentar cantidades elevadas de Tl (Adriano, 2001).

4. MÉTODOS PARA REDUCIR LA MOVILIDAD DE ELEMENTOS TÓXICOS EN EL SUELO

De entre todas las técnicas dirigidas a la recuperación de suelos contaminados, la retención *in situ* de elementos tóxicos mediante la aplicación de distintas enmiendas al suelo es considerada en la actualidad como una alternativa beneficiosa. Este método puede ser una elección más efectiva y de menor coste en el caso de suelos que hayan sido contaminados gradualmente durante un período de tiempo largo (Vangronsveld y Cunningham, 1998b). Estos tratamientos *in situ* no reducen la concentración de los elementos tóxicos, sino que potencian los mecanismos naturales del suelo para su retención, controlando así su movilidad y biodisponibilidad. Se basan en la inmovilización química, añadiendo al suelo contaminado diferentes productos que actúan reduciendo la solubilidad de los elementos tóxicos, induciendo la sorción o precipitación de los mismos. De esta manera, se minimiza la posibilidad de que estos elementos contaminen las aguas subterráneas o que se incorporen a la cadena trófica al ser adsorbidos por las plantas, es decir, se reduce el riesgo de degradación del medio ambiente y la salud humana. Por estos motivos, en los últimos años, la retención *in situ* de elementos tóxicos mediante la aplicación de distintas enmiendas al suelo, está siendo objeto de un interés creciente.

Los productos que se han utilizado para la remediación *in situ* de suelos contaminados por elementos tóxicos son muy variados. Tradicionalmente, se ha utilizado caliza o caliza dolomítica (Ahmad y Tan, 1986; Mench et al., 1994a; Gunn et al., 2001) que potencian las reacciones de hidrólisis de los elementos o la coprecipitación con el carbonato. Sin embargo, su utilización no es tan efectiva como la de otros productos y su efecto en la inmovilización de los elementos se restringe a los primeros centímetros de profundidad del suelo debido a su escasa solubilidad.

Los fosfatos son uno de los agentes inmovilizantes de elementos tóxicos más universales, debido a su tendencia para formar precipitados con los mismos. Se han empleado tanto ortofosfatos solubles como distintos minerales fosfatados de la familia de los apatitos (hidroxiapatito, fluoroapatito, cloroapatito, carbonato apatito), roca fosfórica, depósitos marinos de fosforita y fertilizantes fosfatados (Ma et al., 1994; Ruby et al., 1994; Ma et al., 1997; Ma y Rao, 1997; Seaman et al., 2001; Geebelen et al., 2003). Además de reducir la solubilidad de los elementos, las enmiendas con compuestos fosfatados reducen eficazmente la fracción de elementos fitotóxicos (Chlopecka y Adriano, 1996).

También se han utilizado aluminosilicatos cristalinos (Cheng y Hseu, 2002), zeolitas (Gworek, 1992; Oste et al., 2002) y mezclas de productos silicatados en distintas proporciones y con distinto grado de cristalinidad; sin embargo, estos productos deben ser mezclados con el suelo contaminado que queda alterado en su composición y características de forma irreversible. La aplicación de zeolitas, obtenidas a partir de cenizas volantes de centrales térmicas de combustión del carbón en los suelos contaminados después del accidente de la mina de Aznalcóllar (Querol et al., 2006), puso de manifiesto una reducción drástica de la lixiviación de Cd, Co, Cu, Ni, Tl y Zn, pero también un aumento de la movilidad de As, Sb, Pb y Cr (García-Sánchez et al., 1999).

Garau et al. (2007) aplicaron una enmienda caliza, una zeolita natural y un subproducto rico en óxido de hierro en un suelo contaminados por Pb, Cd y Zn. Estos autores observaron una disminución de las fracciones intercambiable y biodisponible de este metal en el suelo, destacando el subproducto rico en Fe por su mayor efectividad. También se ha comprobado que varios enmendantes pueden reducir la biodisponibilidad y movilidad de elementos tóxicos variando las especies químicas de los mismos en el suelo, como sucede en los procesos de oxidación de As(III) a As(V) por los óxidos de Fe-Mn (Manning et al., 2002; Power et al., 2005; Chen et al., 2006).

Es conocida la capacidad de adsorción de elementos tóxicos de otros constituyentes del suelo, tales como los oxi-hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso (Sparks, 1995; Adriano, 2001). Sin embargo, aún se desconoce en qué medida estos compuestos, tanto cristalinos como amorfos, pueden mitigar la biodisponibilidad de los elementos que adsorben (Förstner, 1995). Asimismo, se desconoce la estabilidad a largo plazo de los compuestos neoformados, su resistencia a la degradación microbiana, al pH ácido o a cambios del potencial redox en el suelo (Mench et al., 1994a; Mench et al., 1994b).

Entre los subproductos industriales descritos en la bibliografía como enmendantes destaca por su importancia la beringita, un aluminosilicato modificado producido en la combustión de residuos de la industria del carbón que presenta un gran poder inmovilizante de elementos tóxicos como el Cd, Cu, Zn, Ni, As o Pb (Vangronsveld y Cunningham, 1998a; Lombi et al., 2003; Mench et al., 2006). Otro subproducto frecuentemente empleado es el barro rojo, un residuo de la industria de extracción del aluminio a partir de la bauxita, que fue utilizado en dosis elevadas para la retención de Cd, Pb y Zn en suelos contaminados (Friesl et al., 2006; Gray et al., 2006; Garau et al., 2007). Sin embargo, su alta alcalinidad debe ser neutralizada con la aplicación de yeso

para no impedir el crecimiento de las plantas. También han sido usados residuos de la industria del acero (Müller y Pluquet, 1998; Geebelen et al., 2002; Lombi et al., 2004) y subproductos ricos en ferrihidrita pobremente cristalizada, procedentes de la industria de la fabricación del pigmento de óxido de titanio (Chlopecka y Adriano, 1996; Berti y Cunningham, 1997), que resultaron ser más eficaces que la caliza y otros materiales, como la zeolita y el hidroxiapatito, en la reducción de la biodisponibilidad de elementos tóxicos en suelos cultivados.

Carbonell et al. (1999) utilizaron fosfoyeso, con una riqueza menor del 60% en sulfatos, en sedimentos aluviales en condiciones anóxicas lo que produjo la precipitación de los elementos tóxicos como sulfuros insolubles y la consiguiente reducción de la concentración de los elementos en la fase acuosa. Peacock y Rimmer (2000) estudiaron la eficacia de la aplicación conjunta de un residuo yesífero rico en óxidos de hierro (del orden del 40% en Fe_2O_3) y fertilizantes, para atenuar las deficiencias de azufre en suelos agrícolas. Sin ser el objeto principal de su estudio, los autores observaron que este residuo podía tener un efecto beneficioso en la enmienda de suelos contaminados principalmente con plomo. Sin embargo, la aplicación continua de este tipo de residuos ricos en óxidos de hierro podría conducir a la acumulación de dichos compuestos en el suelo de forma irreversible.

En las labores de recuperación de los suelos afectados por el vertido de la mina de Aznalcóllar (Martín Peinado, 2001; Aguilar et al., 2003) se han utilizado materiales ricos en carbonato cálcico tales como espuma de azucarería y cenizas procedentes del proceso de fabricación de la pasta de celulosa. El efecto positivo de su aplicación sobre la inmovilización de los elementos contaminantes fue claro, aunque la formación de recubrimientos de oxi-hidróxidos de hierro y aluminio sobre los granos de calcita, redujeron el poder amortiguador del CaCO_3 aplicado. Estos autores consideran que el tamaño de grano del producto, así como el modo de aplicación son decisivos a la hora de asegurar un máximo rendimiento en la enmienda.

La efectividad de la aplicación de la mayoría de todos estos subproductos radica en la reducción de la movilidad y biodisponibilidad de los elementos tóxicos (Vangronsveld et al., 1996; Müller y Pluquet, 1998; Boisson et al., 1999; Mench et al., 2000; Geebelen et al., 2002) lo que favorece, por tanto, el crecimiento vegetal y la actividad microbiana del suelo. La aplicación de los subproductos puede producir cambios en el pH y otros parámetros del suelo y potenciar así, su capacidad natural de retención de elementos tóxicos en los oxi-hidróxidos de Al, Fe y Mn, en los polímeros de Al o en la

superficie de los minerales de la arcilla. También pueden aportar distintos componentes que, a su vez, también retengan elementos contaminantes.

La mayor parte de las investigaciones sobre la inmovilización de elementos tóxicos por acción de los enmendantes se han centrado en reducir su biodisponibilidad, su solubilidad o su movilidad en el suelo. Para determinar la disponibilidad de elementos tóxicos en suelos contaminados se suelen utilizar agentes quelantes como el EDTA (Sun et al., 2001) o DTPA (Chopin y Alloway, 2007); en otras ocasiones, se aplica el test de lixiviación conocido como TCLP (*Toxicity Characteristic Leachate Procedure*) (USEPA, 1986) que aunque fue originalmente ideado para determinar la toxicidad potencial de residuos, también se ha utilizado para suelos y sedimentos contaminados (McGowen et al., 2001; Wang et al., 2001; Liu y Zhao, 2007), con el fin de estimar la lixiviabilidad de los elementos tóxicos que contienen.

Por otro lado, las técnicas de extracción química secuencial (Tessier et al., 1979; Shuman y Hargrove, 1985; Ure et al., 1993; Filgueiras et al., 2002), se pueden utilizar para estimar la movilidad potencial de los elementos tóxicos así como para determinar las modificaciones que han producido las enmiendas en la distribución de los metales en los distintos constituyentes del suelo. Estas metodologías han sido ampliamente utilizadas y con considerable éxito en multitud de trabajos sobre remediación *in situ* para obtener información sobre la biodisponibilidad y comportamiento geoquímico de los elementos en suelos y sedimentos (Van Herreweghe et al., 2003; Filgueiras et al., 2004; Perez-de-Mora et al., 2007; Sierra et al., 2007).

A pesar de que la movilidad de los elementos en el suelo se puede describir utilizando esquemas de extracción secuencial, también son esenciales los experimentos de transporte de elementos (Favaretto et al., 2006; Chopin y Alloway, 2007; Slowey et al., 2007). McGowen et al. (2001) y Campbell et al. (2006) estudiaron un suelo contaminado por Cd y Pb, y por Cu, Cd y Pb, respectivamente, y a través de experimentos en columnas de suelo observaron que el uso de enmiendas reducía la cantidad total de metal transportado. Mediante el ajuste de las curvas de lixiviación de los metales a un modelo de transporte, comprobaron que el tratamiento incrementaba el coeficiente de retardo de los metales, a la vez que sus coeficientes de distribución eran mayores cuando la dosis del tratamiento era mayor, es decir, se producía un aumento de la retención de metales.

Los estudios del efecto del tiempo de residencia del enmendante en la inmovilización de los elementos tóxicos son también muy necesarios (Eick et al., 2001; Arai y Sparks, 2002), ya que dependiendo del mecanismo mediante el cual el subproducto produce la retención de los elementos, las variaciones de los diferentes parámetros del suelo afectarán en mayor o menor grado a su inmovilización (Lombi et al., 2003). Aunque los métodos de especiación química pueden servir para estimar la estabilidad de los elementos tóxicos a largo plazo, es necesario plantear experimentos en campo que sirvan para analizar el efecto real del paso del tiempo. En este sentido, Chlopecka y Adriano (1996) observaron que transcurridos seis meses de la aplicación de caliza y un subproducto rico en Fe a un suelo contaminado por Zn, disminuía la eficacia de las enmiendas, sobre todo en el caso de la caliza, al aumentar la proporción de este metal en la forma cambiante con el paso del tiempo.

En los episodios contaminantes del suelo se libera, generalmente, una combinación de elementos tóxicos en sus respectivas formas catiónicas o aniónicas. Esto tuvo lugar en el accidente de la mina de Aznalcóllar (Sevilla, España) donde se produjo un vertido de lodos piríticos y aguas ácidas con elevadas cantidades de cationes (Zn, Pb, Cd, Co, Hg, Tl, Cu) y aniones (Se, As y Sb) tóxicos en disolución (Simon et al., 1999). La contaminación del suelo por sucesos como el mencionado anteriormente es difícil de controlar debido al comportamiento diferente de los elementos implicados. Por tanto, es necesario encontrar enmiendas capaces de reducir la movilidad y biodisponibilidad de las distintas formas iónicas de los elementos tóxicos en el suelo.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Bellver, R., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Iriarte, A., Martín, F., Ortiz, I., Simón, M., 2003. Contaminación de los suelos tras el vertido tóxico de Aznalcóllar. Junta de Andalucía y Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada, Granada.
- Ahmad, F., Tan, K.H., 1986. Effect of lime and organic matter on Soybean seedlings grown in Aluminum-toxic soil. Soil Science Society of America Journal 50, 656-661.
- Arai, Y., Sparks, D.L., 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface. Soil Science 167, 303-314.
- Babich, H., Stotzky, G., 1985. Heavy-metal toxicity to microbe-mediated ecologic processes - A review and potential application to regulatory policies. Environmental Research 36, 111-137.
- Berti, W.R., Cunningham, S.D., 1997. In-place inactivation of Pb in Pb-contaminated soils. Environmental Science and Technology 31, 1359-1364.
- Boisson, J., Mench, M., Vangronsveld, J., Ruttens, A., Kopponen, P., De Koe, T., 1999. Immobilization of trace metals and arsenic by different soil additives: evaluation by means of chemical extractions. Communications in Soil Science and Plant Analysis 30, 365-387.
- Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. Environmental Science and Technology 33, 3806-3811.
- Campbell, C.G., Garrido, F., Illera, V., Garcia-Gonzalez, M.T., 2006. Transport of Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with phosphogypsum, sugar foam and phosphoric rock. Applied Geochemistry 21, 1030-1043.
- Carbonell, A.A., Porthouse, J.D., Mulbah, C.K., DeLaune, R.D., Patrick Jr, W.H., 1999. Metal solubility in phosphogypsum-amended sediment under controlled pH and redox conditions. Journal of Environmental Quality 28, 232-242.

- Chen, Z., Kim, K.W., Zhu, Y.G., McLaren, R., Liu, F., He, J.Z., 2006. Adsorption (As-III,As-V) and oxidation (As-III) of arsenic by pedogenic Fe-Mn nodules. *Geoderma* 136, 566-572.
- Cheng, S.-F., Hseu, Z.-Y., 2002. In-situ immobilization of cadmium and lead by different amendments in two contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 140, 73-84.
- Chlopecka, A., Adriano, D.C., 1996. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science and Technology* 30, 3294-3303.
- Chopin, E.I.B., Alloway, B.J., 2007. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 182, 245-261.
- D'Amore, J.J., Al-Abed, D.R., Scheckel, K.G., Ryan, J.A., 2005. Methods for speciation of metals in soil: A review. *Journal of Environmental Quality* 34, 1707-1745.
- Deckert, J., 2005. Cadmium toxicity in plants: Is there any analogy to its carcinogenic effect in mammalian cells? *Biometals* 18, 475-481.
- Duffus, J.H., 2002. "Heavy metals"—A meaningless term? *Pure and Applied Chemistry* 74, 793-807.
- Eick, M.J., Naprstek, B.R., Brady, P.V., 2001. Kinetics of Ni(II) sorption and desorption on kaolinite: residence time effects. *Soil Science* 166, 11-17.
- Favaretto, N., Norton, L.D., Joern, B.C., Brouder, S.M., 2006. Gypsum amendment and exchangeable calcium and magnesium affecting phosphorus and nitrogen in runoff. *Soil Science Society of America Journal* 70, 1788-1796.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 823-857.
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2004. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment* 330, 115-129.

- Förstner, U., 1995. Land contamination by metals: Global scope and magnitude of problem. In: Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W., Bowers, A.R. (Eds.). *Metal Speciation and Contamination of Soil*. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 1-33.
- Friesl, W., Friedl, J., Platzner, K., Horak, O., Gerzabek, M.H., 2006. Remediation of contaminated agricultural soils near a former Pb/Zn smelter in Austria: Batch, pot and field experiments. *Environmental Pollution* 144, 40-50.
- Garau, G., Castaldi, P., Santona, L., Deiana, P., Melis, P., 2007. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma* 142, 47-57.
- Garcia-Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X., 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science of the Total Environment* 242, 179-188.
- Gaughhofer, J., Bianchi, V., 1991. Metals and their compounds in the environment. In: Merian, E. (Ed.), *Weinheim, Germany*, pp. 853-878.
- Geebelen, W., Adriano, D.C., van der Lelie, D., Mench, M., Carleer, R., Clijsters, H., Vangronsveld, J., 2003. Selected bioavailability assays to test the efficacy of amendment-induced immobilization of lead in soils. *Plant and Soil* 249, 217-228.
- Geebelen, W., Vangronsveld, J., Adriano, D.C., Carleer, R., Clijsters, H., 2002. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: evidence from phytotoxicity studies. *Water, Air, and Soil Pollution* 140, 261-277.
- Goldberg, S., 2002. Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal* 66, 413-421.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution* 142, 530-539.
- Gunn, J., Sein, R., Keller, B., Beckett, P., 2001. Liming of acid and metal contaminated catchments for the improvement of drainage water quality. *Water, Air, and Soil Pollution* 130, 1439-1444.
- Gworek, B., 1992. Lead inactivation in soils by zeolites. *Plant and Soil* 143, 71-74.

- Harrington, J.M., Fendorf, S.E., Rosenzweig, R.F., 1998. Biotic generation of arsenic(III) in metal(loid)-contaminated freshwater lake sediments. *Environmental Science and Technology* 32, 2425-2430.
- Kazantzis, G., 2000. Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health* 22, 275-280.
- Kookama, R.S., Naidu, R., 1998. Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. *Geoderma* 84, 235-248.
- Liu, R., Zhao, D., 2007. Reducing leachability and bioaccessibility of lead in soils using a new class of stabilized iron phosphate nanoparticles. *Water Research* 41, 2491-2502.
- Lombi, E., Hamon, R.E., McGrath, S.P., McLaughlin, M.J., 2003. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. *Environmental Science and Technology* 37, 979-984.
- Lombi, E., Hamon, R.E., Wieshammer, G., McLaughlin, M.J., McGrath, S.P., 2004. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 33, 902-910.
- Ma, L.Q., Choate, A.L., Rao, G.N., 1997. Effects of incubation and phosphate rock on lead extractability and speciation in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 26, 801-807.
- Ma, L.Q., Rao, G.N., 1997. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 26, 788-794.
- Ma, Q.Y., Logan, T.J., Traina, S.J., Ryan, J.A., 1994. Effects of NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} on Pb^{2+} immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science and Technology* 28, 408-418.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B., Suarez, D.L., 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environmental Science and Technology* 36, 976-981.

- Martín, F., García, I., Dorronsoro, C., Simón, M., Aguilar, J., Ortiz, I., Fernández, E., Fernández, J., 2004. Thallium behavior in soils polluted by pyrite tailings (Aznalcollar, Spain). *Soil and Sediment Contamination* 13, 25-36.
- Martín Peinado, F.J., 2001. Contaminación de suelos por el vertido de una mina de pirita (Aznalcóllar, España). Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada, Granada, p. 254.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology* 25, 1414-1419.
- Matera, V., Hécho, I.L., Laboudigue, A., Thomas, P., Tellier, S., Astruc, M., 2003. A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils. *Environmental Pollution* 126, 51-64.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- McGowen, S.L., Basta, N.T., Brown, G.O., 2001. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 30, 493-500.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Beckx, C., Ruttens, A., 2006. Progress in assisted natural remediation of an arsenic contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution* 144, 51-61.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Didier, V., Clijsters, H., 1994a. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. *Environmental Pollution* 86, 279-286.
- Mench, M.J., Didier, V.L., Löffler, M., Gomez, A., Masson, P., 1994b. A mimicked in situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *Journal of Environmental Quality* 23, 58-63.
- Mench, M.J., Manceau, A., Vangronsveld, J., Clijsters, H., Mocquot, B., 2000. Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge-borne zinc. *Agronomie* 20, 383-397.

- Müller, I., Pluquet, E., 1998. Immobilization of heavy metals in sediment dredged from a seaport by iron bearing materials. *Water Science and Technology* 37, 379-386.
- Nriagu, J.O., 1998. Tales told in lead (vol 281, pg 1622, 1998). *Science* 282, 51-51.
- Oste, L.A., Lexmond, T.M., Van Riemsdijk, W.H.V., 2002. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *Journal of Environmental Quality* 31, 813-821.
- Peacock, S., Rimmer, D.L., 2000. The suitability of an iron oxide-rich gypsum by-product as a soil amendment. *Journal of Environmental Quality* 29, 1969-1975.
- Perez-de-Mora, A., Madrid, F., Cabrera, F., Madejon, E., 2007. Amendments and plant cover influence on trace element pools in a contaminated soil. *Geoderma* 139, 1-10.
- Power, L.E., Arai, Y., Sparks, D.L., 2005. Zinc adsorption effects on arsenite oxidation kinetics at the birnessite-water interface. *Environmental Science and Technology* 39, 181-187.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, N., Alvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A., Cama, J., Ayora, C., Simon, M., 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere* 62, 171-180.
- Roberts, D.R., Nachtegaal, M., Sparks, D.L., 2005. Speciations of metals in soils. *Chemistry of soil processes. Soil Science Society of America Journal*, Madison, WI.
- Ruby, M.V., Davis, A., Nicholson, A., 1994. In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environmental Science and Technology* 28, 646-654.
- Seaman, J.C., Arey, J.S., Bertsch, P.M., 2001. Immobilization of nickel and other metals in contaminated sediments by hydroxyapatite addition. *Journal of Environmental Quality* 30, 460-469.
- Shuman, L.M., Hargrove, W.L., 1985. Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Science Society of America Journal* 49, 1117-1121.

- Sierra, M., Martinez, F.J., Aguilar, J., 2007. Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soils of Almeria (SE Spain). *Geoderma* 139, 209-219.
- Simon, M., Ortíz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C., Aguilar, J., 1999. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain). *Science of the Total Environment* 242, 105-115.
- Slowey, A.J., Johnson, S.B., Newville, M., Brown Jr, G.E., 2007. Speciation and colloid transport of arsenic from mine tailings. *Applied Geochemistry* 22, 1884-1898.
- Sparks, D.L., 1995. *Environmental soil chemistry*. Academic Press, Inc, San Diego, California.
- Sparks, D.L., 2005. Toxic metals in the environment: The role of surfaces. *Elements* 1, 193-197.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic chemistry*. Wiley, New York.
- Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E., McGrath, S.P., 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution* 113, 111-120.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851.
- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy-metals in soils and sediments - An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission-of-the-european-communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51, 135-151.
- USEPA, 1986. *Test methods for evaluating solid wastes*. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.
- Van Herreweghe, S., Swennen, R., Vandecasteele, C., Cappuyns, V., 2003. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environmental Pollution* 122, 323-342.
- Vangronsveld, J., Colpaert, J.V., Van Tichelen, K.K., 1996. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physico-chemical and

biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. *Environmental Pollution* 99, 131-140.

Vangronsveld, J., Cunningham, S.D., 1998a. Case studies in the field-industrial sites: phytostabilization of zinc-smelter contaminated sites the Lommel-Maatheid case. In: Vangronsveld, J., Cunningham, S.D. (Eds.). *Metal-contaminated soils: In situ inactivation and phytorestoration*. Springer-Verlag, Berlin and R. G. Landes Company, Georgetown, TX, pp. 211-216.

Vangronsveld, J., Cunningham, S.D., 1998b. Introduction to the concepts. In: Vangronsveld, J., Cunningham, S.D. (Eds.). *Metal-contaminated soils: In situ inactivation and phytorestoration*. Springer-Verlag, Berlin and R. G. Landes Company, Georgetown, TX, pp. 1-15.

Voegelin, A., Kretzschmar, R., 2003. Modelling sorption and mobility of cadmium and zinc in soils with scaled exchanged coefficients. *European Journal of Soil Science* 54, 387-400.

Wang, Y.M., Chen, T.C., Yeh, K.J., Shue, M.F., 2001. Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site. *Journal of Hazardous Materials* 88, 63-74.

II. OBJETIVOS

El trabajo de investigación que se describe en esta Memoria plantea, como objetivo general, el estudio de la viabilidad de la utilización de subproductos industriales para mejorar la capacidad de retención de elementos tóxicos de distinta naturaleza iónica en suelos contaminados. De esta forma, se pretende habilitar soluciones a procesos de contaminación donde estén presentes tanto formas químicas catiónicas como aniónicas. Específicamente para el desarrollo del trabajo se utilizará fosfoyeso y espuma de azucarería como subproductos industriales y As, Cd y Tl como elementos tóxicos. El estudio incluye la resolución de los siguientes objetivos específicos:

1. Estudiar el efecto de la aplicación, en condiciones de campo, de fosfoyeso y espuma de azucarería, en forma de enmiendas simples o conjuntas, sobre las propiedades físico-químicas de un suelo ácido (Capítulo IV).
2. Evaluar la viabilidad de la aplicación de fosfoyeso y espuma de azucarería para aumentar la capacidad de retención de As, Cd y Tl en un suelo ácido, enmendado en las parcelas de experimentación con dichos subproductos y contaminado en condiciones de laboratorio. Este objetivo se desarrollará a través de la realización de experimentos de cinéticas e isotermas de sorción a diferentes temperaturas (Capítulo V).
3. Estudiar el efecto de la presencia simultánea de Cd y Tl sobre la sorción de As e identificar el tratamiento que produce el mejor resultado global, es decir, la mayor sorción y la menor desorción para los tres elementos conjuntamente. Este objetivo se desarrollará realizando experimentos de sorción y desorción de los elementos tóxicos en el suelo enmendado en las parcelas de experimentación con fosfoyeso y espuma (Capítulo VI).
4. Determinar la efectividad de las enmiendas en la reducción de la lixiviabilidad potencial de As, Cd y Tl utilizando la adición de una solución quelante y de una solución débilmente ácida. Establecer también, mediante la aplicación de un método de extracción química secuencial, los cambios producidos en la distribución de los elementos en la fase sólida del suelo como consecuencia de la aplicación de las enmiendas y de la realización de los experimentos de lixiviación (Capítulo VII).

III. MATERIALES Y APLICACIÓN DE LAS ENMIENDAS AL SUELO

1. SUELO	28
1.1 Localización del suelo	28
1.2. Análisis general del suelo	29
1.3. Características generales del suelo	31
2. SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES	31
3. APLICACIÓN DE LAS ENMIENDAS AL SUELO	34
4. BIBLIOGRAFÍA	36

1. SUELO

1.1 Localización del suelo

El suelo estudiado en esta Tesis Doctoral se localiza en el término municipal de Cañamero al sureste de la provincia de Cáceres.

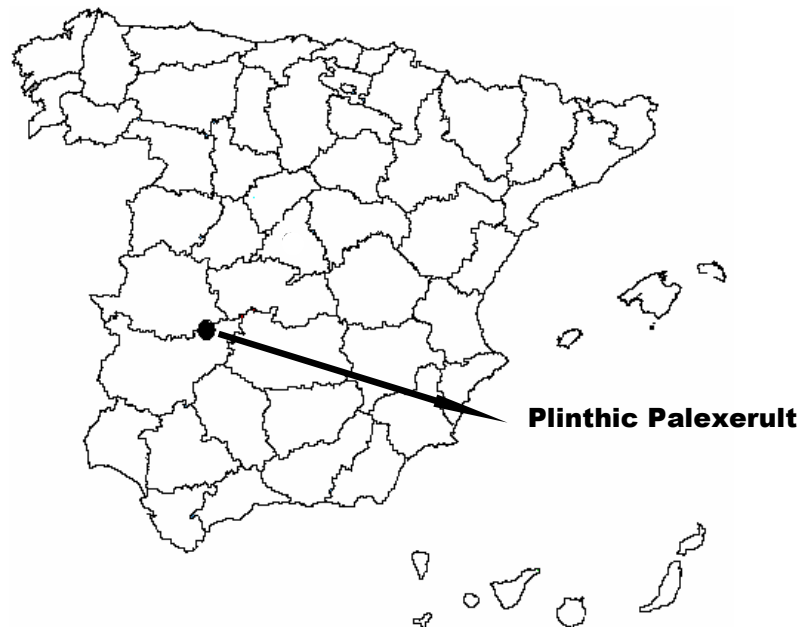


Figura III.1. Localización de la zona de estudio donde se realizaron los experimentos de campo

Está desarrollado sobre formaciones tipo *raña* del Plioceno medio-superior y se clasificó como Plinthic Palexerult (Espejo et al., 1993). Las *rañas* son elementos definidores del paisaje, de gran entidad en la España silíceo y en particular en el centro-oeste de la península Ibérica, donde constituyen unos sistemas muy particulares, altamente degradados por el uso inadecuado. Son formaciones detríticas continentales características del macizo Hespérico, de la mitad occidental de la Península Ibérica, donde aparecen asociadas a las elevaciones cuarcíticas de sus sierras (Espejo, 1985).

1.2. Análisis general del suelo

El pH del suelo fue medido en agua desionizada (pH_a) y en KCl 1 M (pH_k) (en suspensión 1:2.5), la conductividad eléctrica (CE) se midió en una suspensión 1:5 y el carbono orgánico (CO) fue determinado mediante digestión por vía húmeda (Walkley y Black, 1934). Las bases intercambiables se determinaron mediante extracción con NH_4OAc 1 M (pH 7) (Thomas, 1982) y el aluminio intercambiable (Al_k) con KCl 1 M (Barnhisel y Bertsch, 1982). La capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) se calculó como la suma del contenido de Al_k y las cantidades de Ca, Mg, Na y K extraídas con NH_4OAc 1 M a pH 7 (Shuman, 1990). Se determinó la cantidad de Al extraído con CuCl_2 (Al_{Cu}) agitando 3 g de muestra en 30 ml de CuCl_2 0.1 M + KCl 0.5 M durante 1 hora (Soon, 1993). El Al biodisponible fue extraído con DTPA (Al_{DTPA}) (Lindsay y Norvell, 1978). Los contenidos de Al y Fe en la fracción amorfa y pobremente cristalizada de los suelos (Al_{ox} , Fe_{ox}) se obtuvieron tratando con una solución de oxalato amónico 0.2 M y ácido oxálico 0.2 M a pH 3 (Mackay et al., 1996). Los líquidos obtenidos en cada extracción fueron separados mediante centrifugación a 6640 g durante 20 minutos y guardados en envases de polietileno a 4 °C hasta su análisis. Las determinaciones para cada parámetro se realizaron con 12 muestras por tratamiento, excepto en el caso de las muestras control que fue de 24. Todo el material de vidrio y plástico del laboratorio fue lavado con HNO_3 diluido y aclarado con agua desionizada. Los contenidos de Ca, Mg, Mn y Al se determinaron mediante ICP-AES (equipo Perkin Elmer OPTIMA 4300DV), K y Na mediante fotometría de llama (equipo Eppendorf ELEX 6361) y Al_k y Al_{Cu} por espectrometría de absorción atómica (equipo Perkin Elmer 403).

La composición mineralógica de la fracción total (≤ 2 mm) y arcilla (≤ 2 μm) de los horizontes del suelo fue identificada mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro Philips X'Pert (radiación CuK_α monocromada con grafito). Se obtuvieron difractogramas de polvo desorientado y agregados orientados de la arcilla magnésica y potásica (secados al aire, solvatados con etilenglicol y calentados a 300 °C y 500 °C durante 3 horas). Se obtuvo una estimación semi-cuantitativa del contenido de los minerales, partiendo de los difractogramas de polvo desorientado y de los agregados orientados y utilizándolos factores de intensidad proporcionados por Schultz (1964). Todos los análisis se realizaron con los horizontes Ap y AB del suelo.

Tabla III.1. Características físicas, químicas y composición mineralógica de los horizontes Ap y AB

pH _a ^a	pH _k	CE	CO ^b	Arena	Limo	Arcilla	Ca ^{2+ c}	Mg ^{2+ c}	Na ⁺	K ⁺	Al ^{3+ c}	CICE ^d	Al _{Cu} ^e	Al _{DTPA} ^f	Al _{ox} ^g	Fe _{ox} ^g	
/mS cm ⁻¹ /g kg ⁻¹ ———/g kg ⁻¹ ———/cmol _c kg ⁻¹ ——— —/mg kg ⁻¹ — —/mg kg ⁻¹ —																	
Ap	5.5	4.3	0.039	33	700	250	50	1.79	0.10	0.07	0.07	1.91	3.94	591.0	146.2	5545.5	2512.9
AB	5.4	4.4	0.041	6.5	643	201	156	0.86	0.08	0.06	0.04	1.54	2.58	564.8	117.7	6285.7	2425.0

^a pH_a, pH en agua; pH_k, pH en KCl 1 M

^b carbono orgánico por digestión húmeda

^c extraído con NH₄OAc 1 M (Ca, Mg, Na, K) y KCl 1 M (Al)

^d CICE, suma de Ca, Mg, K, Na, y Al intercambiables

^e extraído con CuCl₂ 0.1 M + KCl 0.5 M

^f extraído con DTPA

^g extraído con oxalato amónico 0.2 M + ácido oxálico 0.2 M a pH 3

Composición mineralógica semi-cuantitativa del suelo (porcentaje relativo entre muestras)

Fracción	Horizonte	Q	G	H	F	V	I	C
≤ 2 mm	Ap	74	4	3	19	nd	nd	nd
	AB	65	4	3	28	nd	nd	nd
≤ 2 μm	Ap	12	6	6	76	8	11	57
	AB	24	7	2	67	6	10	51

Q = cuarzo, G = goethita, H = hematites, F = filosilicatos, V = vermiculita, I = illita, C = caolinita, nd = no determinado

1.3. Características generales del suelo

El suelo presenta un pH moderadamente ácido, con unas diferencias entre el pH medido en agua y en KCl superiores a la unidad (Tabla III.1). En estas condiciones, el catión que domina el complejo de cambio en los horizontes Ap y AB del suelo es el Al, que contribuye a la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) con un 48 y 60%, respectivamente. El contenido en materia orgánica es bajo, estando en consonancia con el tipo de vegetación.

La textura del suelo se caracteriza por estar dominada por la fracción arena en ambos horizontes y por la existencia de horizontes Bt bien desarrollados de textura arcillosa (datos no mostrados), que suponen una discontinuidad física y química muy marcada. La fracción arcilla del suelo está compuesta fundamentalmente de caolinita (57 y 51%, horizonte Ap y AB, respectivamente), con un menor contenido en illita, goethita y hematites. La capacidad de intercambio catiónico del suelo es baja. Este resultado ha sido atribuido a la presencia de caolinita como componente fundamental del suelo, filossilicato que presenta una carga laminar menor que otro tipo de arcillas como la illita o esmectita (Sposito, 1984).

2. SUBPRODUCTOS INDUSTRIALES

Los subproductos industriales que se han empleado para el desarrollo de esta Tesis son el fosfoyeso de Fertiberia S.A. y la espuma de azucarería suministrada por Azucarera Española, S.A.

El fosfoyeso (FY) es un subproducto sólido de la industria de los fertilizantes, que se obtiene en la producción de ácido fosfórico a partir de rocas fosfatadas, constituidas básicamente por apatito y con un contenido de humedad del orden del 20% (Alcordero y Rechcigl, 1993). El yeso es su componente principal y además de Ca y sulfato, contiene concentraciones apreciables de aniones fosfato y fluoruro (Tabla III.2). Su contenido en P es uno de los motivos que le hace ser más beneficioso que el yeso de mina para la enmienda de suelos ácidos, dada la baja disponibilidad que suelen presentar estos suelos en este macronutriente (Espejo et al., 1993).

La espuma de azucarería (EA) es un residuo de la industria de extracción del azúcar a partir de la remolacha, y se obtiene cuando el jugo de la misma se purifica

floculando la materia coloidal con una solución de caliza (Ca(OH)_2), seguida de un tratamiento con CO_2 . Las sustancias separadas de este modo son las llamadas espumas, que son tratadas en unos filtros prensa, de los que salen ya con un contenido bajo de humedad y susceptibles de uso inmediato (Espejo, 2001). Su composición química varía según la composición de la caliza original y de los procedimientos industriales utilizados para obtener el producto, pero siempre es rica en carbonato cálcico de grano fino (Tabla III.2) (López et al., 2001). Además contiene trazas de óxido de calcio y es rica en materia orgánica y algunos nutrientes esenciales como Mg, P, Zn y Cu.

Los subproductos presentan distintos valores de pH, ácido en el caso del fosfoyeso y básico en el caso de la espuma. Estos subproductos pueden contener elementos tóxicos, bien aportados por el material original del que proceden, o debido a su origen industrial, por lo que podrían ser posibles fuentes de contaminación para el suelo (Fauziah et al., 1996). El fosfoyeso además, puede contener cantidades variables de radionucleidos naturales, presentes en la roca original (Miller, 1995; El-Mrabet et al., 2003). Por tanto, se determinó la composición química de los subproductos para valorar el riesgo potencial de contaminación. Las muestras fueron puestas en solución mediante digestión ácida (ácidos nítrico y sulfúrico) y fusión alcalina (carbonato sódico), después de haber sido secadas a 45 °C (fosfoyeso) y a 105 °C (espuma de azucarería). En las soluciones resultantes se analizó la concentración de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza mediante ICP-AES, ICP-MS, y cromatografía iónica (Tabla III.2). La actividad radioquímica en el fosfoyeso (Tabla III.3) fue medida con un espectrómetro gamma Canberra equipado con un detector de Ge. Las determinaciones analíticas fueron realizadas por triplicado. El contenido de elementos tóxicos en la composición química de ambos subproductos es mucho menor que el límite establecido por la Comunidad Europea (European Community, 1986) para el uso de lodos como fertilizantes y no constituye riesgo medioambiental alguno en las dosis empleadas normalmente en agricultura. Sólo se encontraron pequeñas cantidades de radionucleidos naturales que no suponen un peligro para la manipulación de estos subproductos (Tabla III.3).

La composición mineralógica de ambos subproductos se determinó por difracción de rayos X, utilizando difractogramas de polvo desorientado. La espuma esta constituida básicamente por carbonato cálcico (CaCO_3) y trazas de óxido cálcico (CaO), y el fosfoyeso por yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Tabla III. 2. Composición química de los subproductos empleados

	FY ^a	EA
	— /g kg ⁻¹ —	
Al ₂ O ₃	2.3	7.3
CaO	322	407
Fe ₃ O ₄	0.6	28.3
K ₂ O	< 0.3	1.5
MgO	0.1	10.5
MnO	< 0.1	0.3
Na ₂ O	1.2	1.0
P ₂ O ₅	10.4	6.9
SiO ₂	2.3	28.9
TiO ₂	0.1	0.3
F ⁻	8.9	0.9
SO ₄ ²⁻	510	7.8
PC ^b	215	445
pH ^c	3.8	9.3
	— /mg kg ⁻¹ —	
As	< 3	7.2
B	< 20	< 20
Ba	110	48.2
Be	< 1	0.2
Cd	1.9	< 0.5
Co	< 1.3	< 1.3
Cr	2.5	36.8
Cu	5.2	12.9
Mo	< 0.5	0.2
Ni	< 2	4.1
Pb	3.6	1.5
Sb	< 0.5	< 0.1
Se	< 2	7.0
Zn	< 3	25.9
Hg	0.2	< 0.02

^a FY, fosfoyeso; EA, espuma de azucarería^b PC, pérdida por combustión (100 - 1000 °C)^c pH de las soluciones saturadas

Tabla III.3. Contenido en radionucleidos del fosfoyeso

Elemento	Masa	Actividad	Incertidumbre	Límite de detección
————— / Bq kg ⁻¹ —————				
Ac	228	13.8	2.6	< 2.4
Bi	212	nd		< 13.9
K	40	54.0	10.7	< 4.7
Pb	210	961	110.6	< 10.8
Pb	212	7.1	0.9	< 0.7
Ra	226	770	71.0	< 15.3
Th	234	370	59.2	< 11.7
Tl	208	2.1	0.5	< 0.4
U	235	18.0	1.3	< 0.9

nd, no detectado

3. APLICACIÓN DE LAS ENMIENDAS AL SUELO

Para la realización de la Tesis se tuvo a nuestra disposición un campo experimental en Cañamero (Cáceres), en donde se acotaron parcelas de 4.5 x 6 m² para estudiar las propiedades físico-químicas del suelo y las variaciones que producen los tratamientos en las mismas. Se han considerado dos factores de variabilidad fijos: (1) la profundidad de muestreo, con dos niveles fijos (0 – 20 y 20 – 40 cm de profundidad) y (2) el tratamiento, con seis niveles distintos (FY₁, FY₂, EA₁, EA₂, (FY+EA)₁ y (FY+EA)₂, y un control) distribuidos en dos zonas en función de ser aplicados en dosis baja (subíndice 1) o alta (subíndice 2). Así, el diseño experimental se realizó estableciendo dos zonas con tres bloques cada una, en cada uno de los cuales se distribuyen los tratamientos aleatorizados (fosfoyeso (FY) y espuma de azucarería (EA) como enmienda simple y conjunta (FY+EA)) y un control (Figura III.2).

Todos los tratamientos fueron uniformemente esparcidos en estado sólido sobre la superficie de las parcelas y en dos dosis distintas. Las dosis correspondientes a la EA representaron el 0.17% (dosis 1) y 1% (dosis 2) en peso calculado tomando como referencia 25 cm de profundidad del suelo y con una densidad del suelo de 1.3 g cm⁻³. Las enmiendas suponen la adición de 4.4 y 25.5 kg de Ca respectivamente, dependiendo de la dosis empleada. La cantidad de FY aplicado a las parcelas se calculó con el fin de añadir una cantidad similar de Ca que la aplicada en las parcelas tratadas con EA. De este modo, el FY se aplicó en dosis que suponen el 0.21 y el 1.15% en peso,

respectivamente. El tratamiento conjunto FY+EA aplicado en la dosis baja supuso la adición del doble de Ca que en las enmiendas sencillas (EA, FY; dosis 1), suponiendo esta adición conjunta un 0.38% en peso. Por último, la enmienda conjunta FY+EA en la dosis alta supuso la adición de 1.11% en peso de subproductos, por lo que la cantidad de Ca añadida fue similar a la aplicada de forma sencilla (EA, FY).

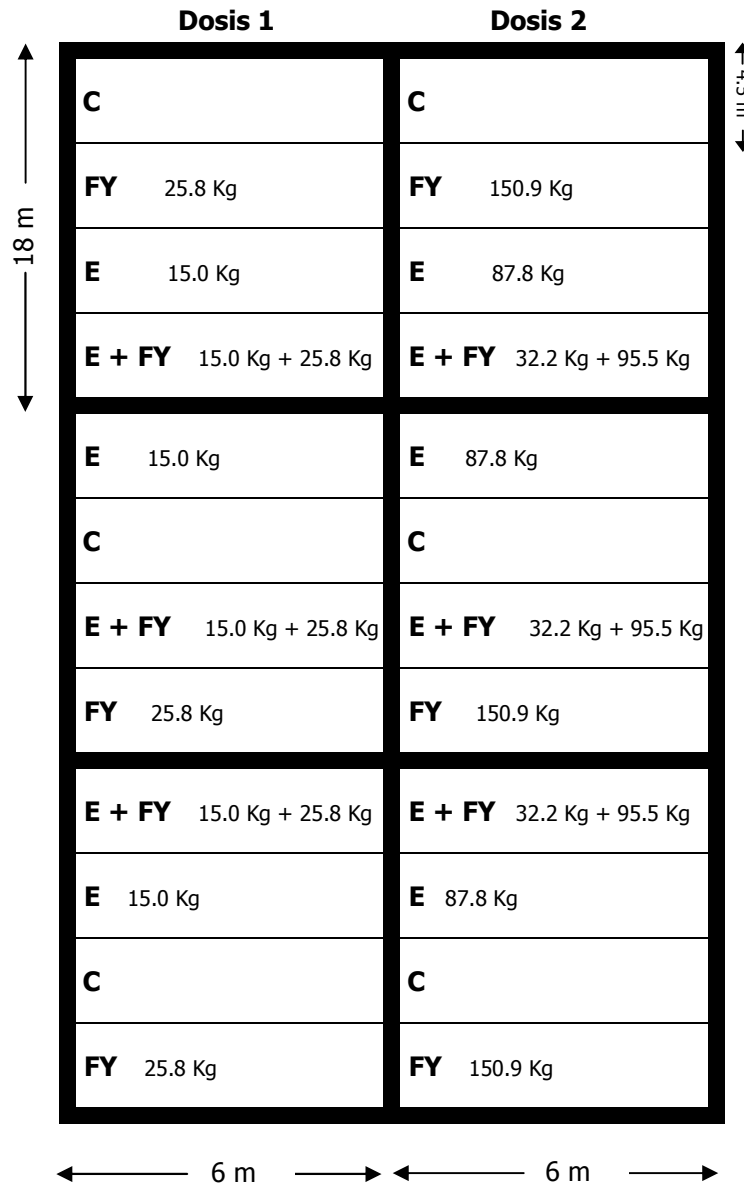


Figura III.2. Esquema general de las parcelas experimentales donde se representan las dos zonas (dosis 1 y 2) con tres bloques cada una. Dentro de cada bloque, los tratamientos (FY, EA y FY+EA) se distribuyen aleatoriamente con su correspondiente control. Las dimensiones representadas no son proporcionales a las reales

4. BIBLIOGRAFÍA

- Alcordero, I.S., Rechcigl, J.E., 1993. Phosphogypsum in agriculture: a review. *Advances in Agronomy* 49, 55-118.
- Barnhisel, R., Bertsch, P.M., 1982. Aluminum. In: Page, A.L. (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 275-300.
- El-Mrabet, R., Abril, J.-M., Periañez, R., Manjón, G., García-Tenorio, R., Delgado, A., Andreu, L., 2003. Phosphogypsum amendment effect on radionuclide content in drainage water and marsh soils from southwestern Spain. *Journal of Environmental Quality* 32, 1262-1268.
- Espejo, R., 1985. The ages and soils of two levels of "raña" surfaces in central Spain. *Geoderma* 35, 223-239.
- Espejo, R., 2001. El uso de la espuma de azucarería, fosfoyeso, y residuos dolomíticos de convertidor (RDC) como enmendantes de suelos ácidos. *Actas I Encuentro Internacional sobre Gestión de Residuos en el Ambito Rural Mediterráneo*, Pamplona, pp. 377-386.
- Espejo, R., Díaz, M.C., Santano, J., 1993. Factores limitantes de la productividad en las formaciones tipo raña de Extremadura central. In: Pinilla, A. (Ed.). *La raña en España y Portugal*. Monografía CCMA. CSIC, Madrid, pp. 97-102.
- European Community, 1986. Council directive 86/278/EEC on the use of sewage sludge in agriculture. *Official Journal of the European Communities*, Luxembourg L181, 6-12.
- Fauziah, I., Zayah, S., Jamal, T., 1996. Characterization and land application of red gypsum: a waste product from the titanium dioxide industry. *Science of the Total Environment* 188, 243-251.
- Garrido, F., Illera, V., Vizcayno, C., García-González, M.T., 2003. Evaluation of industrial by-products as soil acidity amendments: chemical and mineralogical implications. *European Journal of Soil Science* 54, 411-422.
- Lindsay, W.L., Norvell, W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal* 42, 421-428.

- López, A., Vidal, M., Blázquez, R., Urbano, P., 2001. Differential effects of lime and sugar foam waste on the mineral composition and forage productivity of an acid soil. *Agrochimica* 45, 89-98.
- Mackay, R., Cooper, T.A., Metcalfe, A.V., O'Connell, 1996. Contaminant transport in heterogeneous porous media: a case study. 2. Stochastic modelling. *Journal of Hydrology* 175, 429-452.
- Miller, W.P., 1995. Environmental considerations in land application of by-product gypsum. In: Karlen, D.L., Wright, R.J., Kemper, W.O. (Eds.). *Agricultural utilization of urban and industrial by-products*. ASA Special Publications, Madison, WI, pp. 183-208.
- Schultz, L.G., 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *US Geological Survey Professional Paper* 391-C, C1-C31.
- Shuman, L.M., 1990. Comparison of exchangeable Al, extractable Al, and Al in soil fractions. *Canadian Journal of Soil Science* 70, 263-275.
- Soon, Y.K., 1993. Fractionation of extractable aluminum in acid soils: a review and a proposed procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 24, 1683-1708.
- Sposito, G., 1984. The Future of an Illusion: Ion Activities in Soil Solutions. *Soil Science Society of America Journal* 48, 531-536.
- Thomas, G.W., 1982. Exchangeable cations. In: Page, A.L. (Ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 159-164.
- Walkley, A., Black, A.I., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science* 37, 29-38.

IV. EFECTO DE LA APLICACIÓN EN CAMPO DE FOSFOYESO Y ESPUMA DE AZUCARERÍA EN LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL SUELO

1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	40
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
2.1. Descripción general de las parcelas control	40
2.2. Variabilidad espacial de las propiedades químicas del suelo: estudio del efecto bloque	42
2.3. Efecto de los tratamientos en las propiedades del suelo	43
2.3.1. <i>Dosis baja</i>	45
2.3.2. <i>Dosis alta</i>	46
3. CONCLUSIONES	48
4. BIBLIOGRAFÍA	49

1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para la descripción de las propiedades físico-químicas del suelo y de su variabilidad en las parcelas experimentales se utilizó los valores obtenidos en cada una de las parcelas control de los bloques establecidos (Fig. IV.1). Se obtuvieron sus valores medios ($N=24$) y estadísticos básicos y se planteó para cada nivel de profundidad, un modelo ANOVA de una sola vía (bloque) con un test *post-hoc* Tukey-b para identificar aquellos grupos de bloques (o subparcelas) que son homogéneos respecto a cada una de las propiedades estimadas y, de forma complementaria, identificar aquellas parcelas con una composición estadísticamente diferente de sus propiedades.

A continuación, y con el fin de evaluar la influencia de la variabilidad espacial (efecto bloque) en los parámetros físico-químicos del suelo en relación con los tratamientos, se planteó un estudio más completo mediante un Modelo Lineal General en el que se consideraron los efectos bloque y tratamiento, este último jerarquizado a bloque. Esto se realizó para cada nivel de profundidad, en el que se incluían todos los puntos control ($N=24$), y para cada grupo de tratamientos por separado (según la dosis), esto es, por un lado {control, FY_1 , EA_1 y $(FY+EA)_1$ }, y por otro, {control, FY_2 , EA_2 y $(FY+EA)_2$ } (Fig. IV.1). Finalmente, se estudió el efecto de los tratamientos en las propiedades del suelo mediante un ANOVA de una sola vía (tratamiento) para cada grupo de los mencionados anteriormente, contrastando la significación estadística de las diferencias entre los mismos mediante el test de Bonferroni, cuya idoneidad fue considerada tras observar homogeneidad de varianza de las variables observadas entre los grupos.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Descripción general de las parcelas control

Como ha sido comentado, toda la experimentación de este trabajo de Tesis Doctoral se ha realizado en parcelas de experimentación situadas en una finca particular dedicada al cultivo de olivo y vid. El suelo presenta un valor de pH moderadamente ácido que tiende a aumentar en profundidad y diferencias entre los valores de pH medidos en agua y en KCl superiores a 1. El catión mayoritario del complejo de cambio es el Al, alcanzando valores de saturación superiores al 50% en superficie que aumentan con la profundidad. Sin embargo, esta tendencia no se refleja en la distribución de la fracción biodisponible (extraída con DTPA) del Al, que resulta ser significativamente mayor en los

Zona 1		Zona 2	
Bloque 1	C trat. 1	C	Bloque 4
	FY trat. 2	FY trat. 5	
	E trat. 3	E trat. 6	
	E + FY trat. 4	E + FY trat. 7	
Bloque 2	E	E	Bloque 5
	C	C	
	E + FY	E + FY	
	FY	FY	
Bloque 3	E + FY	E + FY	Bloque 6
	E	E	
	C	C	
	FY	FY	

Figura IV.1. Esquema general de las parcelas experimentales donde se representan las dos zonas (dosis 1 y 2) con tres bloques cada una. Dentro de cada bloque, los tratamientos (FY, EA y FY+EA) se distribuyen aleatoriamente con su correspondiente control

20 primeros centímetros del suelo que en el segundo tramo de profundidad. Esta característica incide negativamente en la productividad de este suelo por el efecto nocivo del Al en las plantas al impedir el crecimiento radicular (Foy, 1988; Van Der Watt et al., 1991). Por último, cabe destacar el alto contenido en Al y Fe amorfos, que en el caso del primero tiende a aumentar en profundidad.

Tabla IV.1. Propiedades físicas y químicas del suelo consideradas para este estudio

	Profundidad 1 ^a		Profundidad 2	
pH _a ^b	5.5	±0.04	5.4	±0.09
pH _k	4.3	±0.03	4.4	±0.02
CE (μS cm ⁻¹)	38.8	±1.95*	41.5	±2.7*
Ca (cmol _c kg ⁻¹)	1.79	±0.18	0.86	±0.10*
Mg (cmol _c kg ⁻¹)	0.10	±0.01*	0.08	±0.01*
Na (cmol _c kg ⁻¹)	0.07	±0.01	0.06	±0.01
K (cmol _c kg ⁻¹)	0.07	±0.00	0.04	±0.00*
Al _K (cmol _c kg ⁻¹)	1.91	±0.11*	1.54	±0.07*
CICE (cmol _c kg ⁻¹)	3.94	±0.18	2.58	±0.10
Al (% saturación)	49.9	±3.07*	61.1	±3.03*
Al _{Cu} (mg kg ⁻¹)	591.0	±15.0	564.8	±27.4*
Al _{DTPA} (mg kg ⁻¹)	146.2	±6.3	117.7	±4.1
Al _{ox} (mg kg ⁻¹)	5545.5	±140.6*	6285.9	±193.7
Fe _{ox}	2513.1	±77.5*	2425.2	±138.7

^a Profundidad 1 (0 – 20 cm); profundidad 2 (20 – 40 cm)

^b Valores medios (N=24 salvo en Fe_{ox} N=12) y error estándar de las variables descritas en el Capítulo III, Tabla III.1. Para cada profundidad, la inclusión de un * siguiendo al valor indica diferencias estadísticamente significativas entre los distintos bloques de parcelas control

2.2. Variabilidad espacial de las propiedades químicas del suelo: estudio del efecto bloque

En la Tabla IV.2 se indican aquellas variables para las que el análisis de varianza arrojó diferencias estadísticamente significativas como resultado de la posición de las parcelas control (efecto bloque) (Fig. IV.1). Como se puede comprobar, la variabilidad espacial de las propiedades del suelo depende en cierta medida de la propia variable y de la profundidad a la que se determinan. Así, mientras que algunas variables, como el

contenido en Al y Fe extraído con oxálico-oxalato (Al_{ox} y Fe_{ox}), muestran diferencias significativas entre las distintas parcelas en la profundidad 1 y valores más homogéneos en la profundidad 2, otras variables, como son el contenido en Mg y Al de cambio, muestran una distribución de valores altamente heterogénea, produciendo variaciones significativas en ambas profundidades como resultado de la posición en las parcelas de experimentación.

Con el fin de identificar aquellos bloques en los que los valores de las variables anteriormente señaladas producen diferencias estadísticamente significativas, se realizó un test *post-hoc* de Tukey-b para cada profundidad. Por medio de este test, las parcelas control se agrupan en subconjuntos cuyos valores medios ($N=4$) para cada variable no son diferentes significativamente. De esta forma, se pudo evaluar el posible efecto de la contaminación cruzada de los tratamientos en las parcelas colindantes a las parcelas control. Como resultado, para la profundidad 1, destaca la parcela control del bloque 1 (Fig. IV.1) por su mayor contenido y grado de saturación en Al de cambio, así como en concentración de Al amorfo (Al_{ox}). Por el contrario, a esta profundidad, destacan las parcelas control de los bloques 5 y 6 por presentar los valores menores de Al_K , $Al_{\%}$ y Al_{ox} . En la profundidad 2 se puede observar un cierto grado de correspondencia con la variabilidad identificada para la profundidad 1. Así, si bien no se encontraron diferencias estadísticamente significativas para el caso del Al_{ox} en la profundidad 2 (Tabla IV.2), es también en la parcela control del bloque 1 donde se encontraron valores mayores de Al_K y $Al_{\%}$. Cabe destacar igualmente esta parcela por su menor contenido en Ca en el complejo de cambio. Por otra parte, en la profundidad 2, y como resultado de este análisis, sólo cabría destacar la parcela control del bloque 4 por su mayor contenido de Ca en el complejo de cambio.

A tenor de estos resultados, salvo en el caso de la parcela control del bloque 1, no se ha podido detectar un patrón concreto de distribución espacial de las propiedades del suelo en las parcelas sin tratar, lo que permite adscribir las diferencias encontradas a la propia heterogeneidad espacial natural del suelo y rechazar la posibilidad de haber existido una contaminación cruzada entre las parcelas tratadas y las parcelas control.

2.3. Efecto de los tratamientos en las propiedades del suelo

El estudio de las modificaciones que los distintos tratamientos han producido en las propiedades del suelo fue realizado para cada zona compuesta por las parcelas de experimentación tratadas con los subproductos en la dosis baja (zona 1: FY_1 , EA_1 y

Tabla IV.2. Estudio del efecto bloque en la variabilidad espacial de las propiedades del suelo. Test de Tukey-b

Profundidad 1 ^a					Profundidad 2							
	Bloque ^b	N	Subconjuntos (<i>P</i> = 0.05)				Bloque	N	Subconjuntos (<i>P</i> = 0.05)			
			1	2	3				1	2	3	
CE^c	1	4	28.4			CE	1	4	27.1			
	2	4	33.7	33.7			2	4	31.8	31.8		
	5	4	34.4	34.4			6	4	40.9	40.9		
	6	4	40.2	40.2	40.2		4	4	41.5	41.5		
	4	4		47.3	47.3		5	4		44.2		
	3	4			48.8		3	4			63.4	
Mg	3	4	0.050			Ca	1	4	0.39			
	6	4	0.075				2	4	0.44	0.44		
	2	4	0.097	0.097			3	4	0.72	0.72		
	4	4	0.097	0.097			5	4	0.95	0.95	0.95	
	1	4	0.113	0.113			6	4		1.12	1.12	
	5	4		0.195			4	4			1.55	
Al_k	6	4	1.48			K	1	4	0.02			
	5	4	1.55				2	4	0.02			
	4	4	1.76				3	4	0.03	0.03		
	2	4	1.87				6	4	0.04	0.04		
	3	4	1.99				5	4	0.05	0.05		
	1	4		2.77			4	4		0.06		
Al_%	6	4	38.4			Al_k	4	4	1.25			
	5	4	40.0				5	4	1.31	1.31		
	4	4	41.6				3	4	1.46	1.46		
	3	4	55.4	55.4			6	4	1.63	1.63		
	2	4	56.3	56.3			2	4	1.64	1.64		
	1	4		67.6			1	4		1.95		
Al_{ox}	6	4	4700			Al_%	4	4	42.9			
	5	4	5156				5	4	53.7	53.7		
	3	4	5562	5562			6	4	54.4	54.4		
	4	4	5750	5750			3	4		63.1	63.1	
	2	4	5789	5789			2	4			74.2	
	1	4		6313			1	4			77.9	
						Al_{Cu}	2	4	422.7			
							3	4	481.5	481.5		
							1	4	538.5	538.5		
							5	4	635.9	635.9		
							4	4	641.0	641.0		
							6	3		703.7		

^a Profundidad 1 (0 – 20 cm); profundidad 2 (20 – 40 cm)

^b cada una de las partes en las que se divide la parcela experimental

^c Valores medios de las variables descritas en el Capítulo III, Tabla III.1

(FY+EA)₁) y en la dosis alta (zona 2: FY₂, EA₂ y (FY+EA)₂) (Fig. IV.1). De esta forma, se evita enmascarar efectos estadísticamente significativos producidos como resultado de los tratamientos, debido a la gran diferencia que existe entre las dos dosis aplicadas y consecuentemente en la magnitud de la variación producida.

2.3.1. Dosis baja

En la Figura IV.2 se representan los valores medios de las características físico-químicas, medidas en ambas profundidades, en las muestras de las parcelas control (N=24) y en las tratadas con los subproductos en dosis bajas (N=12). Son los tratamientos EA y FY+EA los que se muestran más eficaces como enmendantes de la acidez y toxicidad del aluminio. Ambos tratamientos producen en los primeros 20 cm del suelo un aumento significativo de los valores de pH medido en agua y en KCl, del contenido en Ca en el complejo de cambio y una reducción también significativa del Al de cambio, el grado de saturación en Al del complejo de cambio y del contenido del mismo unido a la materia orgánica y biodisponible. Asimismo, los tres tratamientos produjeron un aumento significativo del contenido en Al amorfo (Al_{ox}) producto de la polimerización del Al desplazado a la solución del suelo por el Ca añadido por la aplicación de las enmiendas (Garrido et al., 2003; Illera et al., 2004). Por último, las enmiendas redujeron significativamente el contenido en Mg del complejo de cambio, efecto adverso de estos tratamientos ya descrito tanto en condiciones de laboratorio (Garrido et al., 2003) como de campo (Arias y Serrano, 1997; Farina et al., 2000; Illera et al., 2004). Todos estos resultados corroboran el empleo de estos subproductos como enmendantes de la acidez y la fitotoxicidad del Al del suelo (Peregrina et al., 2006), especialmente la enmienda compuesta de fosfoyeso y espuma de azucarería.

Por otra parte, el efecto de las enmiendas en la profundidad 2 (20 – 40 cm) resulta ser menos importante que en la profundidad 1. Así, por ejemplo, en la profundidad 2 no se producen variaciones significativas del pH salvo en el caso de las parcelas tratadas con la enmienda compuesta (FY+EA), en las que se ha determinado un aumento significativo del pH medido en KCl. Asimismo, si bien tanto el Al de cambio como el unido a la materia orgánica y el biodisponible disminuyen significativamente (salvo en el caso del Al_k en las parcelas tratadas con FY), el aumento en el contenido en Ca de cambio no es significativo como resultado de ninguno de los tratamientos. Por último, cabe destacar la reducción en el contenido de Al amorfo que se produce en profundidad como resultado de todos los tratamientos. Este resultado se corrobora con una disminución estadísticamente significativa de la diferencia entre los valores Al_{Cu} y

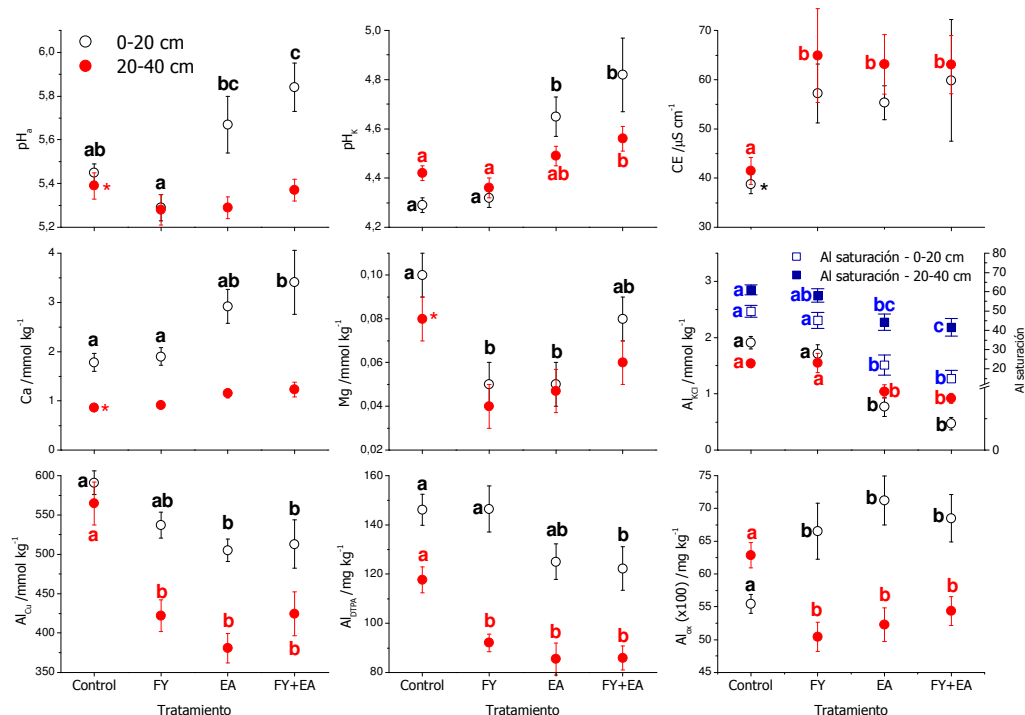


Figura IV.2. Valores medios de las propiedades físico-químicas del suelo en las parcelas control (N=24) y en las tratadas con los subproductos en la dosis alta (N=12) para cada profundidad. Para cada variable y profundidad, los puntos con la misma letra no presentan diferencias estadísticamente significativas ($P=0.05$). (*) La ausencia de letra en este conjunto de valores, indica la ausencia de diferencia de significación estadística. Las barras de error indican el error estándar asociado a cada valor medio

Al_K ($\text{Al}_{\text{Cu-K}}$) (datos no mostrados), que se produce como resultado de todos los tratamientos con respecto a los valores control. Este valor, ($\text{Al}_{\text{Cu-K}}$), diferencia entre el Al extraído con KCl y CuCl_2 , se puede relacionar con la cantidad de Al retenido en el suelo en forma de especies poliméricas y formas metaestables de oxi-hidróxidos de Al en suelos pobres en materia orgánica (Juo y Kamprath, 1979; Garrido et al., 2003).

2.3.2. Dosis alta

El efecto de los tratamientos aplicados en la dosis alta sobre las propiedades físico-químicas del suelo se representa en la Figura IV.3. En las parcelas tratadas con EA y FY+EA se produce un aumento significativo de los valores de pH medido en agua y KCl en ambas profundidades. Por el contrario, como resultado del tratamiento con FY, se

produce una reducción del pH en agua (significativa en superficie) y un leve aumento de los valores de pH medido en KCl. Esta modificación de la acidez responde, por un lado, a las reacciones de intercambio de diversas formas catiónicas del Al y H^+ por el Ca^{2+} añadido, en oposición al intercambio de ligandos OH^- por SO_4^{2-} (Alcordero y Rechigl, 1993) y, por otro, a la propia reducción del contenido en Al del complejo de cambio. Por otra parte, al igual que en el caso anterior, los tres tratamientos aplicados en dosis altas producen un aumento del contenido en Ca intercambiable, así como una disminución del Al y del grado de saturación del complejo de cambio en el mismo. Como consecuencia, disminuyen los valores de contenido en Al extraíble con DTPA, si bien este efecto no es significativo en el caso de las parcelas tratadas con FY. Por último, cabe destacar el aumento no significativo del contenido en Al asociado a la fase amorfa como resultado de los tres tratamientos en dosis altas.

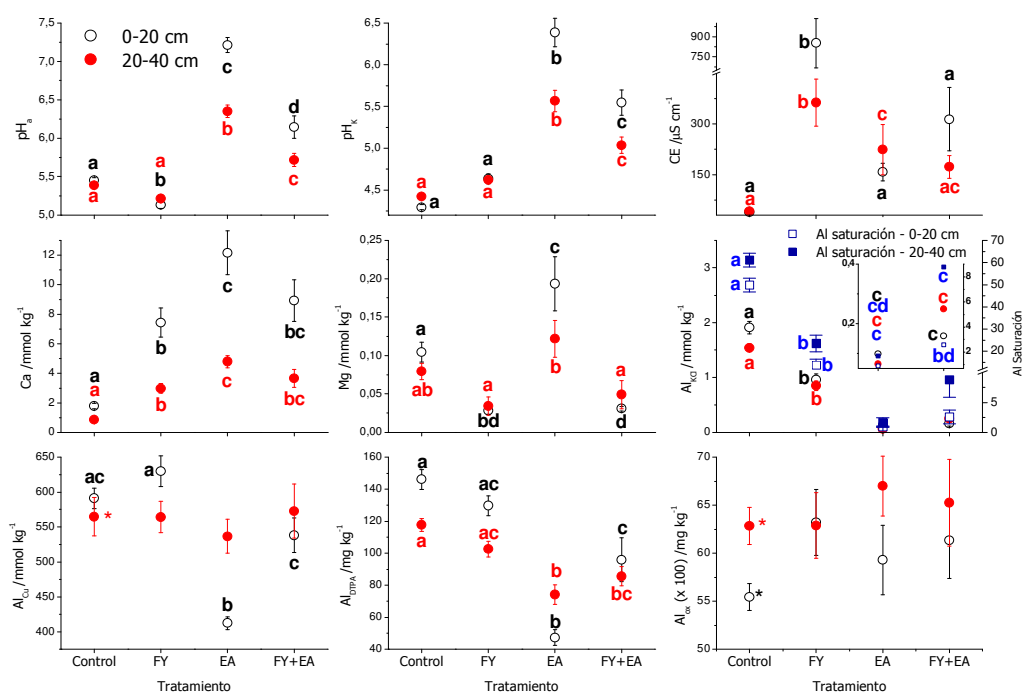


Figura IV.3. Valores medios de las propiedades físico-químicas del suelo en las parcelas control (N=24) y en las tratadas con los subproductos en la dosis alta (N=12) para cada profundidad. Para cada variable y profundidad, los puntos con la misma letra no presentan diferencias estadísticamente significativas ($P=0.05$). (*) La ausencia de letra en este conjunto de valores, indica la ausencia de diferencia de significación estadística. Las barras de error indican el error estándar asociado a cada valor medio

3. CONCLUSIONES

A través de un detallado análisis estadístico, se han descrito las propiedades físico-químicas del suelo, así como su variabilidad en las parcelas experimentales. El catión mayoritario del complejo de cambio es el aluminio, alcanzando valores de saturación superiores al 50% en superficie que aumentan con la profundidad. Esta característica incide negativamente en la productividad del suelo, por el efecto nocivo del Al en las plantas al impedir el crecimiento radicular. La variabilidad espacial de las propiedades del suelo depende, en cierta medida, de la propia variable, produciendo variaciones significativas como resultado de la posición en las parcelas de experimentación.

Se trató de identificar los bloques en los que los valores de las variables producen las diferencias significativas. No se pudo detectar un patrón concreto de distribución espacial de las propiedades del suelo en las parcelas sin tratar, lo que indica que las diferencias encontradas se deben a la propia heterogeneidad espacial natural del suelo. Por tanto, se descarta la posibilidad de una contaminación cruzada entre las parcelas tratadas y las parcelas control.

La aplicación de los subproductos al suelo, excepto en el caso del fosfoyeso, produce un aumento significativo de los valores de pH y del contenido en Ca del complejo de cambio que, junto a la reducción significativa del Al del complejo de cambio, corroboran el empleo de estos subproductos como enmendantes de la acidez y la fitotoxicidad del Al, especialmente la enmienda compuesta de fosfoyeso y espuma de azucarería (FY+EA).

En las parcelas tratadas con la dosis baja de subproducto, los tres tratamientos producen un aumento significativo del contenido en Al amorfo producto de la polimerización del Al desplazado a la solución del suelo por el Ca añadido en las enmiendas. En el caso de las parcelas tratadas con la dosis alta, la adición de fosfoyeso como enmienda simple produce una reducción del pH en agua. Esta modificación de la acidez responde, por un lado, a las reacciones de intercambio de Al y H por el Ca añadido, en oposición al intercambio de ligandos OH^- por SO_4^{2-} y, por otro, a la propia reducción del contenido en Al del complejo de cambio. Esto no sucede con la aplicación de la espuma de azucarería, indicando la importancia de la adición de los OH^- al suelo.

4. BIBLIOGRAFÍA

- Alcordero, I.S., Rechcigl, J.E., 1993. Phosphogypsum in agriculture: a review. *Advances in Agronomy* 49, 55-118.
- Arias, S., Serrano, E., 1997. Effects of lime and gypsum amendments on cation redistribution and copper, zinc, and manganese availability in a plexerult from SW Spain. *Agrochimica* 41, 233-240.
- Espejo, R., Díaz, M.C., Santano, J., 1993. Factores limitantes de la productividad en las formaciones tipo raña de Extremadura central. In: Pinilla, A. (Ed.). *La raña en España y Portugal*. Monografía CCMA. CSIC, Madrid, pp. 97-102.
- Farina, M.P.W., Channon, P., Thibaud, G.R., 2000. A comparison of strategies for ameliorating subsoil acidity: II. Long-term soil effects. *Soil Science Society of America Journal* 64, 652-658.
- Foy, C.D., 1988. Plant adaptation to acid, aluminium-toxic soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 19, 959-987.
- Garrido, F., Illera, V., Vizcayno, C., García-González, M.T., 2003. Evaluation of industrial by-products as soil acidity amendments: chemical and mineralogical implications. *European Journal of Soil Science* 54, 411-422.
- Illera, V., Garrido, F., Vizcayno, C., García-González, M.T., 2004. Field application of industrial by-products as Al toxicity amendments: chemical and mineralogical implications. *European Journal of Soil Science* 55, 681-692.
- Juo, A.S.R., Kamprath, E.J., 1979. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminum pool in acid soils. *Soil Science Society of America Journal* 43, 35-38.
- Peregrina, F., Arias, J.S., Fernandez, R.O., Fernandez, P.G., Serrano, R.E., 2006. Agronomic implications of the supply of lime and gypsum by-products to palexerults from western Spain. *Soil Science* 171, 65-81.
- Van Der Watt, H.v.H., Barnard, R.O., Cronje, I.J., Dekker, J., Croft, G.J.B., Van Der Walt, M.M., 1991. Amelioration of subsoil acidity by application of a coal-derived calcium fulvate to the soil surface. *Nature* 350, 146-148.

V. EFECTO DE LA APLICACIÓN EN CAMPO DE FOSFOYESO Y ESPUMA DE AZUCARERÍA EN LA RETENCIÓN DE As, Cd y Tl: EXPERIMENTOS CINÉTICOS Y EN EQUILIBRIO QUÍMICO

1. RESUMEN	52
2. MATERIALES Y MÉTODOS	53
2.1. Toma de muestras	53
2.2. Experimentos previos	53
2.3. Experimentos cinéticos de sorción	54
2.4. Experimentos de isotermas de sorción	56
2.5. Estudio termodinámico	57
2.6. Análisis estadístico	57
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
3.1. Cinéticas de sorción	58
3.2. Isotermas de sorción	65
3.3. Parámetros termodinámicos	67
3.4. Relaciones entre los parámetros de sorción cinéticos y equilibrio	68
4. CONCLUSIONES	72
5. BIBLIOGRAFÍA	74

El contenido de este Capítulo forma parte del trabajo:

Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: Equilibrium and kinetic experiments.

Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L. y García-González, M.T.
Chemosphere 65, 2377-2387, 2006

1. RESUMEN

La inmovilización *in situ* de elementos tóxicos en suelos contaminados, mediante la aplicación de enmiendas en el suelo, está siendo considerada como una técnica de remediación interesante. En este trabajo se han realizado experimentos cinéticos y de sorción en equilibrio con tres elementos tóxicos (As, Cd y Tl) en un suelo ácido enmendado con dos subproductos (fosfoyeso y espuma de azucarería, ricos en yeso y carbonato cálcico, respectivamente) a diferentes temperaturas. El objetivo es evaluar la posibilidad de la aplicación de estos subproductos para mejorar la capacidad de retención de As, Cd y Tl en un suelo ácido. Los estudios cinéticos indicaron que la sorción sigue una cinética de pseudo segundo orden (PSO) y que la sorción es un proceso difusivo de dos pasos donde la difusión laminar e intrapartícula jugaron un papel importante en los mecanismos de sorción de los elementos. Las isotermas de Langmuir aplicadas a los estudios de sorción mostraron que la capacidad de sorción máxima estimada para los elementos en las muestras control y enmendadas descendieron en el orden $Cd > As > Tl$. A través de un estudio termodinámico, realizado a diferentes temperaturas, se calcularon las constantes termodinámicas (ΔG , ΔH y ΔS), que indicaron una naturaleza espontánea y endotérmica del proceso, excepto para el caso del Tl que fue exotérmica. Se llevó a cabo un procedimiento de escalamiento óptimo para determinar las relaciones entre los parámetros cinéticos y de sorción en equilibrio. Los resultados del análisis estadístico indicaron que estas relaciones interparamétricas dependen de la naturaleza del elemento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Toma de muestras

Para la realización de este trabajo se ha empleado un suelo ácido desarrollado sobre formaciones de *raña* del Plioceno medio-superior que fue clasificado como Plinthic Palexerult (Espejo et al., 1993). La localización y los análisis generales del suelo han sido descritos en el Capítulo III. En la Tabla V.1 se han recogido las principales características físicas y químicas del suelo para este estudio.

Al cabo de 2 años de la aplicación de las enmiendas sobre la parcela de experimentación, se tomaron 4 muestras de cada una de las 24 subparcelas (incluyendo los controles) (Capítulo III; Fig. III.2) del horizonte Ap (4-20 cm). Todos los tratamientos fueron uniformemente esparcidos en estado sólido sobre la superficie de las parcelas y en dos dosis distintas. Las dosis correspondientes a la EA representaron el 0.17% (dosis 1) y 1% (dosis 2) en peso calculado en base a 25 cm de profundidad del suelo y con una densidad del suelo de 1.3 g cm^{-3} . Las enmiendas suponen la adición de 4.4 y 25.5 kg de Ca respectivamente, dependiendo de la dosis empleada. La cantidad de FY aplicado a las parcelas se calculó con el fin de añadir una cantidad similar de Ca que la aplicada en las parcelas tratadas con EA. De este modo, el FY se aplicó en dosis que suponen el 0.21 (dosis 1) y el 1.15% (dosis 2) en peso, respectivamente. El tratamiento conjunto FY+EA aplicado en la dosis baja (dosis 1) supuso la adición del doble de Ca que en las enmiendas sencillas (EA, FY; dosis 1), suponiendo esta adición conjunta un 0.38% en peso. Por último, la enmienda conjunta FY+EA en la dosis alta (dosis 2) supuso la adición de 1.11% en peso de subproductos por lo que la cantidad de Ca añadida fue similar a la aplicada de forma sencilla (EA, FY; dosis 2) en esta dosis. En la toma de muestras, los primeros 4 cm de suelo fueron desechados con el objeto de prevenir la incertidumbre debida a la posible presencia de partículas no disueltas de los materiales enmendantes, especialmente en las parcelas tratadas con EA en la dosis elevada. Todas las muestras se secaron al aire, se molieron y se pasaron por un tamiz de 2 mm. Se obtuvieron muestras homogéneas mezclando las 4 muestras de cada una de las subparcelas y se almacenaron en bolsas de plástico hasta su análisis en laboratorio.

2.2. Experimentos previos

Se hicieron ensayos previos de isotermas de sorción con suelo enmendado tanto con FY y EA en tratamiento simple (FY, EA) como conjunto (FY+EA) con las dosis explicadas en el apartado anterior y con soluciones trielementales (As+Cd+TI). Las

isotermas de sorción obtenidas se ajustaron adecuadamente a la ecuación de Langmuir, y se seleccionaron aquellos tratamientos que produjeron los mayores valores de capacidad de sorción (estimado a través del parámetro de máxima sorción de Langmuir, Q) para cada elemento y tipo de enmienda. Según estos resultados, los experimentos cinéticos y de sorción en equilibrio posteriores se llevaron a cabo en muestras tratadas con FY y FY+EA a dosis baja, y con EA a dosis alta.

2.3. Experimentos cinéticos de sorción

Se realizaron estudios cinéticos en batería para determinar la velocidad de retención de As, Cd y Tl por el suelo. Los experimentos se realizaron por triplicado añadiendo 15 ml de una solución trielemental 3 mM de As, Cd y Tl a 3 g de muestra en tubos de centrífuga de polipropileno de 50 ml de capacidad. Las sales de calidad analítica KH_2AsO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y TlNO_3 fueron los compuestos que se utilizaron para la preparación de las soluciones de As, Cd y Tl, respectivamente. A través del programa de especiación química Visual MINTEQ (Gustafsson, 2002) se comprobó que en la solución trielemental inicial no aparecía ningún precipitado. Las suspensiones suelo-solución se mantuvieron en agitación constante (~ 40 rpm) a 25, 35 y 50 °C durante 0.5, 1, 2, 8, 16 y 24 h. Las suspensiones se centrifugaron a 6640 g durante 10 min y se filtraron a vacío con filtros de 0.45 μm de nitrato de celulosa. Los filtrados se acidificaron ($\text{pH} \approx 2$) con HNO_3 al 65% y se almacenaron a 4 °C hasta la determinación de As, Cd y Tl mediante espectroscopía de emisión por plasma (ICP-AES).

La cantidad de elemento tóxico retenido en la fase sólida del suelo se obtuvo por diferencia entre la concentración inicial y la concentración residual en el sobrenadante. En todas las determinaciones mediante ICP-AES, se llevaron a cabo ajustes de calibración cada de 20 muestras, incluyendo blancos y controles de calibración intermedios. Las soluciones de calibración abarcaban el rango de concentración de las muestras y se prepararon en la misma matriz que los agentes extractantes usando soluciones certificadas. Los blancos se utilizaron para corregir cualquier ruido de fondo mientras que las soluciones estándar de los elementos se emplearon para evaluar la precisión instrumental. La concentración de los elementos en las soluciones problema se calculó a través de una curva de calibración externa. Los límites de detección se calcularon como tres veces la desviación estándar de la señal instrumental de los blancos a partir de la repetición de 10 análisis de las soluciones de los blancos y mostraron que se pueden medir concentraciones del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ para los tres elementos.

Tabla V.1. Propiedades químicas y físicas del horizonte Ap

Parámetro	Valor
pH ^a	5.45
CO ^b (g kg ⁻¹)	33
Textura	
Arena (g kg ⁻¹)	700
Limo (g kg ⁻¹)	250
Arcilla (g kg ⁻¹)	50
Cationes intercambiables ^c	
Ca ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	1.60
Mg ²⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0.10
Na ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0.07
K ⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	0.07
Al ³⁺ (cmol _c kg ⁻¹)	1.91
Fracción amorfa ^d	
Al _{ox} (mg kg ⁻¹)	4620
Fe _{ox} (mg kg ⁻¹)	1701
Área superficial ^e (m ² g ⁻¹)	0.0674
Diámetro de partícula promedio ^e (μm)	142.75
Porosidad ^f (fracción)	0.56

^a pH en agua (1:2.5)^b carbono orgánico por digestión húmeda^c extraído con 1 M NH₄OAc (Ca, Mg, Na, K) y 1 M KCl (Al)^d extraído con 0.2 M oxalato amónico + 0.2 M ácido oxálico a pH 3^e estimado por difracción láser^f estimado por porosimetría de intrusión en mercurio (MIP)

Para cada experimento cinético se calculó la constante de velocidad de sorción usando la ecuación cinética de pseudo segundo orden (PSO) (Ho y Ofomaja, 2005),

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1)$$

Integrando la Ec. 1, teniendo en cuenta que $q_t = 0$ para $t = 0$, y reordenado la ecuación para obtener la forma linearizada, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

y,

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3)$$

donde k_2 ($\text{kg mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) es la constante de velocidad de sorción de pseudo segundo orden, q_e and q_t (mmol kg^{-1}) representan la cantidad de soluto retenido en equilibrio y a tiempo t , respectivamente, y h ($\text{mmol kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) es la velocidad de sorción inicial cuando $t \rightarrow 0$. Los valores de k_2 y q_e se calcularon a partir de la pendiente y el corte en el eje de abscisas al representar t/q_t frente a t .

Además, la constante de velocidad de difusión intrapartícula se obtuvo a través de la ecuación de difusión parabólica (Sparks, 1995):

$$q_t = K_{id} t^{1/2} \quad (4)$$

donde K_{id} es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mmol kg}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$), y se calcula a partir de la pendiente al representar la raíz cuadrada del tiempo ($\text{min}^{1/2}$) frente a la cantidad de elemento tóxico retenido (mmol kg^{-1}).

2.4. Experimentos de isotermas de sorción

Los experimentos se realizaron por triplicado añadiendo 15 ml de una solución que contenía los tres elementos (As+Cd+Tl) a 3 g de suelo sin tratar y enmendado en tubos de polipropileno de 50 ml. Las concentraciones iniciales de los elementos en las soluciones utilizadas para construir las isotermas fueron 0.50, 1, 1.50, 2, 2.50, y 3 mM de As, Cd y Tl. Las suspensiones de suelo se agitaron a 35 y 50 °C en un agitador rotatorio (~40 rpm) durante 24h. Del mismo modo que los experimentos cinéticos, en las isotermas de sorción las muestras se centrifugaron a 6640 g durante 10 min y se filtraron a vacío con filtros de 0.45 μm de nitrato de celulosa. Los filtrados se acidificaron ($\text{pH} \approx 2$) con HNO_3 al 65% y se almacenaron a 4 °C hasta posterior determinación de As, Cd y Tl en (ICP-AES). La cantidad de elemento tóxico retenido en la fase sólida del suelo se obtuvo por diferencia entre la concentración inicial y la concentración residual en el sobrenadante.

Los resultados experimentales de las isotermas de sorción se estudiaron mediante su ajuste a la ecuación de Langmuir:

$$S = \frac{Qk_L C}{1 + k_L C} \quad (5)$$

siendo S la cantidad de elemento retenido por el suelo (mmol kg^{-1}), C la concentración en equilibrio del elemento en la solución (mmol L), Q el parámetro de máxima sorción

(mmol kg⁻¹) y k_L el coeficiente de energía de enlace (mmol⁻¹ L) (Kinniburgh, 1986). Los ajustes óptimos de los datos experimentales se realizaron por análisis de regresión no lineal, asumiendo un error relativo constante dado por los valores residuales.

2.5. Estudio termodinámico

Los estudios de sorción se llevaron a cabo a 35 y 50°C con el fin de obtener el cambio en la energía libre (ΔG), en la entalpía (ΔH) y en la entropía (ΔS) en los procesos de sorción. La energía libre de Gibbs (kJ mol⁻¹) para cada temperatura se calculó a través de la ecuación:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (6)$$

y la constante de equilibrio K_d

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

donde q_e y C_e son la concentración del elemento en equilibrio retenida en el suelo y en la solución, respectivamente. Los valores de K_d se emplearon para determinar los cambios de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) a través de la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

siendo ΔH el incremento de entalpía, kJ mol⁻¹; ΔS es el incremento de entropía; kJ mol⁻¹ K⁻¹; T es la temperatura absoluta, K; R es la constante de gases, 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹; y K_d es la constante de equilibrio termodinámico. Los valores ΔH y ΔS se obtienen de la pendiente y del corte en el eje de las Y al representar $\ln K_d$ frente a $1/T$ en la Ec. (8).

2.6. Análisis estadístico

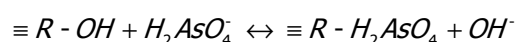
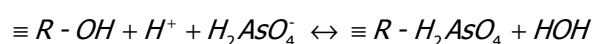
Para estudiar la importancia estadística de las diferencias encontradas en los parámetros cinéticos y de sorción en equilibrio como resultado del efecto de los tratamientos se llevó a cabo un análisis de la varianza (ANOVA) de dos vías en los que se incluye el tratamiento y el elemento empleado. Para establecer las diferencias estadísticas entre tratamientos y elementos se realizó una prueba *post-hoc* de Bonferroni. Además, se estudiaron las relaciones entre los parámetros cinéticos y de sorción en equilibrio a través de un procedimiento de escalamiento óptimo denominado análisis categórico de componentes principales (CatPCA). Todos los análisis estadísticos se hicieron con el programa SPSS v. 13.0 (SPSS, Inc., Chicago, IL).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Cinéticas de sorción

La cinética de sorción de As, Cd y Tl, tanto en las muestras control como en las enmendadas, mostró un comportamiento dependiente del tiempo que se caracterizaba inicialmente por una rápida retención del elemento seguido de una fase más lenta (Fig. V.1). De este modo, en las 2 primeras horas quedó retenido más del 86, 83 y 87% de As, Cd y Tl respectivamente, para todos los casos experimentales. Los datos cinéticos obtenidos a 35 y 50 °C mostraron una tendencia similar a la obtenida a 25 °C.

Las cinéticas de sorción se describieron correctamente a través del modelo de pseudo segundo orden (PSO) (Ec. 2) con $r^2 \geq 0.995$ para todos los casos experimentales, sugiriendo que los procesos de sorción química pueden ser la etapa limitante de la velocidad (Ho y Ofomaja, 2005). Se observaron resultados similares en la sorción de As (Pena et al., 2005) y Cd (El-Kamash et al., 2005). En la bibliografía no se encontraron estudios detallados relacionados con la cinética de sorción de Tl en suelos. Las constantes de velocidad global en equilibrio (k_2) y de velocidad inicial de sorción (h) se calcularon representando q/q_t frente a t (Ecs. 2 y 3). Como se muestra en la Tabla V.2, en las muestras control, los valores de k_2 del Cd y Tl ($5.9 \cdot 10^{-3}$ y $8 \cdot 10^{-3}$ kg mmol⁻¹ min⁻¹, respectivamente) son significativamente mayores que el valor de k_2 del As ($4 \cdot 10^{-3}$ kg mmol⁻¹ min⁻¹). Por tanto, en este suelo, la retención de los elementos catiónicos es más rápida que la retención de anión As. Sin embargo, los valores de h siguieron el orden Cd<Tl<As indicando que la sorción de As de soluciones acuosas es inicialmente más rápida que la de Cd y Tl. Esta rápida sorción inicial del As podría atribuirse a los enlaces químicos y/o puentes de hidrógeno entre las distintas especies de As ($H_2AsO_4^-$ o $HAsO_4^{2-}$) y los grupos hidroxilos superficiales, principalmente sobre los óxidos de Fe (Sun y Doner, 1996) y Al (Arai y Sparks, 2002). Estas reacciones se podrían escribir como:



donde $\equiv R$ representa las fases reactivas del suelo, principalmente oxi-hidróxidos superficiales de Fe y Al (Clifford y Ghurye, 2002).

Ninguno de los tratamientos produjo cambios significativos en la cinética de sorción de los tres elementos a 25 °C (Tabla V.2), excepto en el caso de la muestra tratada con espuma de azucarería (EA). En este caso, los valores de k_2 y h correspondientes al As decrecieron significativamente mientras que los valores del Cd y

TI aumentaron significativamente. La adición de EA aumentó el pH del suelo hasta 7.21. A medida que el pH del suelo aumenta, se reduce el número de posiciones superficiales cargados positivamente y, por tanto, se reducen las interacciones de los grupos hidroxilo con el As. Consecuentemente, la velocidad de sorción del As se redujo y llegó a ser más baja que la del Cd y TI, indicando un proceso de sorción específico para el caso del As. Por tanto, la EA es un enmendante adecuado que mejora la velocidad de sorción del Cd y TI en un suelo ácido.

Desde un punto de vista mecanicista, hay dos procesos que están involucrados durante la sorción: (1) transporte del soluto desde la solución a la fase sorbente y (2) sorción del soluto en el sorbente. Para evaluar la validez del modelo de difusión, se calcularon los valores de transferencia de masa superficial para la sorción de As, Cd y TI en el suelo aplicando el modelo de McKay et al. (1981):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - \frac{1}{1+mk}\right) = \left(\frac{1+mk}{mk} \beta_L S_s\right) t + \left(\frac{mk}{1+mk}\right) \quad (9)$$

donde C_0 y C_t es la concentración inicial y a tiempo t del elemento (mM), respectivamente, m es la masa de suelo por unidad de volumen (g L^{-1}), k es una constante (L mmol^{-1}) calculada al multiplicar la capacidad de sorción máxima, Q , y la energía de sorción, k_L , de la ecuación de Langmuir; β_L es el coeficiente de transferencia de masa (cm s^{-1}) y S_s es la superficie externa del suelo por unidad de volumen (cm^{-1}).

Los valores de m y S_s se obtuvieron usando las siguientes ecuaciones:

$$m = \frac{W}{V} \quad (10)$$

$$S_s = \frac{6m}{(1 - \varepsilon_p) d_p \rho_p}, \quad (11)$$

donde W es el peso del adsorbente (g), V es el volumen de la solución (L), d_p es el diámetro promedio de partícula (cm), ρ_p es la densidad del suelo (g cm^{-3}) y ε_p es la porosidad de las partículas del suelo. El valor de β_L representa la velocidad en el transporte del soluto de la solución a la fase sólida, y se obtiene de la pendiente y de la intersección al representar $\ln(C_0/C_t - 1/(1+mk))$ frente al tiempo (no se muestran las gráficas). Para todos los tratamientos, los valores de β_L para el As son mayores que para el Cd y TI (Tabla V.2). Los valores obtenidos de β_L (10^{-5} - $10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$) indican que la transferencia de masa de los tres elementos desde la solución hasta la fase sólida del suelo es bastante rápida en todos los casos. Este mismo patrón fue observado en estudios previos por Gupta et al. (2001). Esto implica que el transporte del elemento que se produce de la solución a la fase sólida del suelo no puede representar la etapa

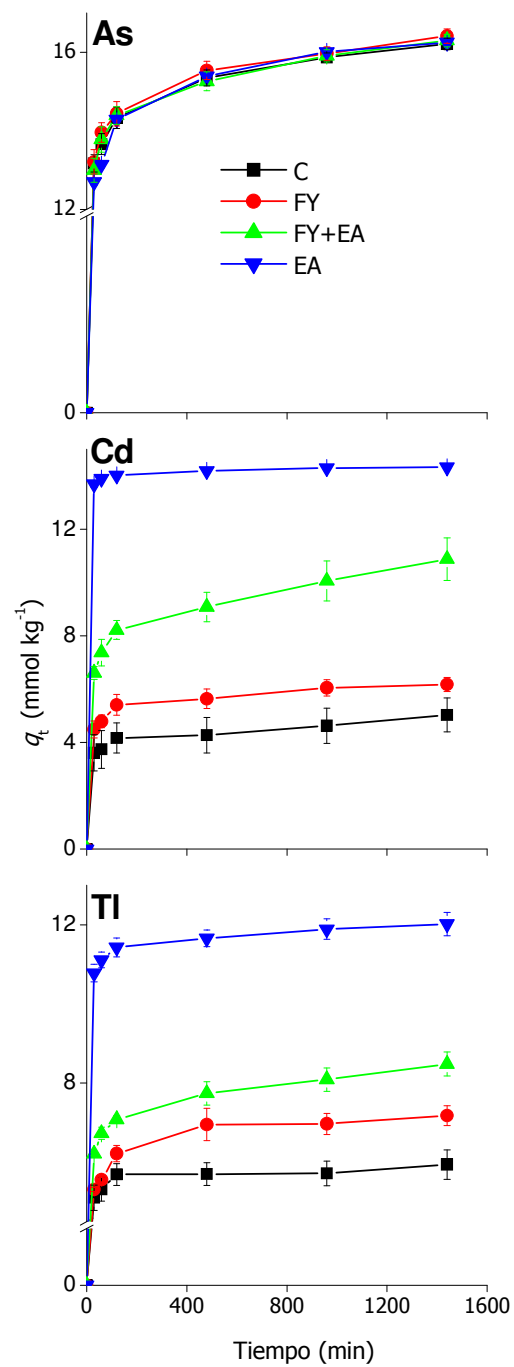


Figura V.1. Cinéticas de sorción para el As, Cd y Tl en el suelo control y enmendado. Concentración inicial de 3 mM a 25 °C. Las barras indican el error estándar (n=3)

limitante velocidad por sí misma y, por tanto, la reacción de sorción del soluto sobre el sorbente puede ser también la etapa determinante en la velocidad global de retención de los tres elementos. El hecho de que las reacciones lentas en la superficie suelo/solución puedan ser descritas mediante modelos difusivos indica que las cinéticas de los procesos químicos no se pueden considerar independientemente de los fenómenos de transporte físicamente limitados. Esto es debido a que hay posiciones de sorción que no pueden ser alcanzadas directamente desde la solución pero sí pueden alcanzarse después de que el soluto haya sufrido reacciones de sorción-desorción en otras posiciones (Sparks, 1999). Por tanto, para comprender mejor los mecanismos de sorción, los datos experimentales se analizaron a través del modelo de difusión intrapartícula para identificar el mecanismo implicado en el proceso de sorción. Según este modelo, están implicados varios mecanismos y el proceso de sorción puede ser caracterizado por dos o más etapas: (1) sorción superficial externa, (2) reacción donde la difusión intrapartícula es la limitante de la velocidad, y (3) el equilibrio final, considerada muy rápida (Lazaridis y Asoohidou, 2003).

La velocidad global de sorción estará controlada por la etapa más lenta antes mencionada, que podría ser tanto difusión laminar (también llamada transferencia de masa externa o efecto de capa límite) como difusión intrapartícula. Sin embargo, la etapa limitante de la velocidad de sorción puede deberse a ambos mecanismos de transporte externo e intrapartícula. Los coeficientes de difusión intrapartícula para la sorción de As, Cd y Tl tanto para los suelos control como enmendado (Fig. V.2) se calcularon a partir de la pendiente obtenida al representar la cantidad de elemento retenido, q_t , (mmol kg^{-1}) frente a $t^{1/2}$ ($\text{min}^{1/2}$). Según estas representaciones, los procesos de sorción de los tres elementos constan de dos fases, sugiriendo que la difusión intrapartícula no es la etapa limitante de la velocidad para la reacción global (Ho y Ofomaja, 2005). El primer tramo de la representación indica la transferencia de masa externa mientras que el segundo tramo lineal se debe a la difusión intrapartícula. La intersección con el eje de la abscisa proporciona una estimación del grosor de la capa límite, es decir, cuanto mayor es el valor de la intersección, mayor es el efecto de la capa límite (Mall et al., 2005). La pendiente del segundo tramo lineal de la representación se identifica con la constante de velocidad de difusión intrapartícula K_{id} ($\text{mmol kg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$). En todos los casos experimentales, los valores de K_{id} del As fueron significativamente mayores que los de Cd y Tl (Tabla V.2) y generalmente siguieron el orden $\text{As} > \text{Cd} > \text{Tl}$. Esto indica que el anión As se difunde más fácilmente por los poros del suelo que los cationes Cd y Tl. El tratamiento con EA aumentó significativamente la difusión del As y redujo, también significativamente, la del Cd.

Tabla V.2. Valores promedio (n=3) de los parámetros cinéticos y en equilibrio

Cinéticos a 25 °C										Equilibrio a 35 °C			
Modelo de pseudo-segundo orden							Langmuir						
Tratamiento ^a	k_2 (kg mmol ⁻¹ min ⁻¹)	h (mmol kg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	$\beta^{1/2} \times 10^5$ (cm s ⁻¹)	K_d (mmol kg ⁻¹ min ^{-1/2})	$D \times 10^9$ (cm ² s ⁻¹)	Q (mmol kg ⁻¹)	k_c (L mmol ⁻¹)	R^2	ΔG (kJ mmol ⁻¹)	ΔS (J mmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (J mmol ⁻¹)	
As	C ^c	0.0040 ^a	1.056a	0.999	1.075a	0.062a	0.794a	16.899a	11.85ab	0.981	-10.069a	0.203a	53.11a
	FY	0.0036ab	0.929ab	0.999	0.768b	0.072ab	0.842a	14.643a	13.38b	0.985	-9.275a	0.152b	37.40b
	EA	0.0031b	0.793b	0.999	0.906c	0.086b	0.788a	20.627b	10.04a	0.964	-9.846a	0.171c	43.13c
	FY+EA	0.0037ab	0.925ab	0.999	0.910c	0.080ab	0.779a	17.633a	10.17a	0.986	-8.899a	0.134b	32.21b
Cd	C	0.0059a	0.209a	0.997	0.132a	0.046a	0.482a	20.624a	1.722a	0.978	-6.364a	0.036a	4.71a
	FY	0.0053a	0.182a	0.998	0.130a	0.039a	0.822ab	18.944a	1.739a	0.985	-6.008a	0.05a	8.62b
	EA	0.029b	6.007b	1.000	ND ^d	0.015b	1.396b	ND	ND	ND	-13.399c	0.071b	9.81b
	FY+EA	0.0039a	0.318a	0.998	0.165a	0.032ab	0.518a	23.945b	3.158b	0.974	-8.190b	0.043a	5.01a
Tl	C	0.0080a	0.394a	0.999	0.076a	0.025a	0.414a	10.945a	1.141a	0.990	-3.934a	0.025a	3.651a
	FY	0.0076ac	0.342a	0.999	0.048a	0.034ab	0.592ab	11.511a	1.07a	0.983	-4.097a	0.036c	7.312c
	EA	0.0154b	2.053b	0.999	0.115b	0.015a	0.731b	16.099b	2.66b	0.973	-6.868b	0.013b	-3.191b
	FY+EA	0.0046c	0.292a	0.999	0.041a	0.050b	0.494ab	11.115a	1.672a	0.996	-4.515a	0.039c	7.647c

^a C: Control; FY: Fosfoyeso; EA: Espuma de azucarería; FY+EA: Fosfoyeso + Espuma de azucarería

^b parámetros estimados a partir de los experimentos realizados a 35 °C

^c para cada elemento y dentro de la misma columna, valores seguidos de la misma letra no muestran diferencias significativas ($P < 0.05$)

^d ND, no determinado

Por el contrario, la adición de FY y FY+EA no produjo ningún cambio significativo. Como se discutirá mas adelante, los valores más altos de K_{id} corresponden con los valores más bajos de la constante de velocidad de PSO, k_2 (Tabla V.2), indicando que la difusión intrapartícula retarda los procesos de sorción. Aunque esto es especialmente evidente en el caso de las muestras de suelo tratadas con EA, tanto el modelo de difusión intrapartícula como el modelo cinético de PSO se pueden aplicar en todos los casos experimentales de sorción (Fig. V.2). Esto indica que en todos los casos, el proceso de sorción es bastante complejo e implica más de un mecanismo difusivo.

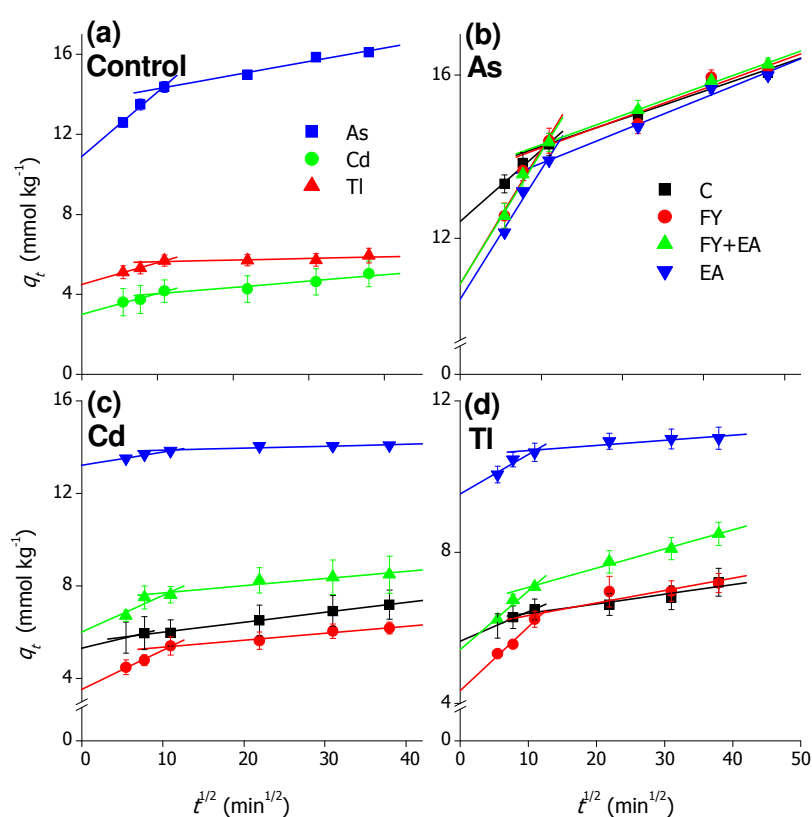


Figura V.2. Representación de q_t frente al tiempo en la sorción de As, Cd, y TI. (a) comparación entre elementos en el suelo control. (b), (c), (d) comparación entre tratamientos para cada elemento (■, C; ●, FY; ▲, FY+EA; ▼, EA). Las barras indican el error estándar (n=3)

Debido a la doble naturaleza de la difusión intrapartícula (difusión laminar y entre poros) (Fig. V.2), y con el objeto de determinar la etapa limitante real de la velocidad de los procesos de sorción de As, Cd y TI, los datos cinéticos fueron posteriormente analizados usando la expresión cinética dada por Boyd et al. (1947):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt), \quad (12)$$

donde F es la fracción de equilibrio alcanzado a tiempo t dado por:

$$F = \frac{q_t}{q_e}, \quad (13)$$

donde q_e y q_t representan la cantidad de elemento tóxico sorbido (mmol kg^{-1}) en equilibrio y a tiempo t , respectivamente. Para calcular Bt , la Ec. (13) se sustituye en la Ec. (14) y se obtiene la siguiente ecuación cinética:

$$Bt = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (14)$$

De este modo, se puede calcular el valor de Bt para cada valor de F y representar entonces frente al tiempo para obtener las llamadas gráficas de Boyd (Boyd et al., 1947). La linealidad de estas gráficas se emplea para distinguir si la velocidad de sorción está controlada por el transporte externo (difusión laminar) o por el transporte intrapartícula (Wang et al., 2006). Si la recta pasa por el origen, el proceso de sorción está gobernando por los mecanismos de difusión intrapartícula; si no pasa por el origen, entonces el proceso de sorción está controlado por la difusión laminar (Mohan y Singh, 2002). En nuestro caso, las gráficas no eran lineales y tampoco pasaban por el origen (datos no mostrados). Esto indica que la difusión laminar es la etapa limitante en la sorción de los tres elementos, tanto en las muestras control como en las enmendadas. Resultados similares fueron obtenidos por El-Kamash et al. (2005) y Wang et al. (2006). La naturaleza macroscópica de los procesos físico-químicos que se producen en la retención de As, Cd y TI no se modifica por la adición de las enmiendas.

El coeficiente de difusión efectiva se calculó a través de la relación (Boyd et al., 1947):

$$B = \frac{\pi^2 D}{r_o^2} \quad (15)$$

donde B se obtiene de la pendiente al representar Bt frente al tiempo, D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión efectiva del elemento tóxico en el suelo, y r_o (cm) es el radio medio de las partículas del suelo considerando que son esféricas.

En las muestras de suelo control, los valores de D_i para el Cd y Tl fueron similares y significativamente menores que para el As (Tabla V.2). Esto indica una mayor movilidad del As respecto al Cd y Tl, probablemente debido a los diferentes campos eléctricos a lo largo de las vías de difusión, como consecuencia de la diferente interacción electrostática de cada elemento (Gupta et al., 2001). En el caso de las muestras enmendadas (Tabla V.2), sólo la adición de EA produjo un incremento significativo de la difusión de Cd y Tl en el suelo. Esto implica un aumento en la movilidad de ambos iones a través de los poros del suelo y una disminución en las fuerzas electrostáticas que retardan la difusión de los iones Cd y Tl. Sin embargo, la adición de FY y EA no produjo ningún cambio significativo en el valor de D_i del As.

De acuerdo con Singh et al. (2005), un valor de D_i del orden de $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ es indicativo de que la difusión intrapartícula es la etapa limitante de la velocidad. En este trabajo, los valores obtenidos de D_i fueron un orden de magnitud mayor. Por tanto, la difusión intrapartícula no fue la única etapa limitante de la velocidad de sorción de los tres elementos.

3.2. Isotermas de sorción

La sorción de As, Cd y Tl, tanto en las muestras control como en las enmendadas, se ajustó adecuadamente a la ecuación de Langmuir (Fig. V.3) con coeficientes de correlación R^2 mayores que 0.964 y valores bajos de error estándar de estimación para todos los casos, excepto para la sorción de Cd en suelos tratados con EA. La bondad del ajuste de los tres elementos es del orden de la obtenida en otros estudios para el As (Goh y Lim, 2004), Cd (Illera et al., 2004a) y Tl (Jacobson et al., 2005b), aunque estos autores emplearon rangos de concentración distintos a los empleados en este trabajo.

En el suelo control, el parámetro de máxima sorción, Q , y el coeficiente de energía de enlace, k_L (Tabla V.2), variaron con la naturaleza iónica de cada elemento. Aunque la capacidad de sorción del suelo siguió el orden $\text{Cd} > \text{As} > \text{Tl}$, el As fue el elemento que mostró los valores más elevados de k_L seguido del Cd y Tl. La adición de las enmiendas al suelo produjo efectos diferentes en la capacidad de sorción y energía de enlace dependiendo del elemento y del subproducto empleado (Tabla V.2). La adición de EA aumentó significativamente la capacidad de sorción de As y Tl, y la de Cd lo hizo en las muestras tratadas con FY+EA. La adición de EA a suelos ácidos aumenta la formación y retención de polímeros de Al-OH como resultado de la reacción de intercambio del Al por Ca y del aumento del pH (Toma y Saigusa, 1997; Illera et al.,

2004b) que, consecuentemente, aumenta la carga negativa dependiente del pH. Por otro lado, la formación de esta nueva fase sólida de aluminio, junto con los oxi-hidróxidos de Fe, dota al suelo de una mayor capacidad de sorción de As a través de la formación directa de complejos (de esfera interna, monodentados-bidentados) (Goldberg y Johnston, 2001) sobre la superficie reactiva de los polímeros hidroxialumínicos (Al-OH) aunque también debería ser considerada la retención de As mediante fenómenos como la coprecipitación (Waychunas et al., 1993) y/o atrapamiento (Arai y Sparks, 2002). Además, Lombi et al. (2004) llegaron a la conclusión que la adición de caliza al suelo aumenta la cantidad de As retenido por los carbonatos.

La adición de FY produjo un aumento significativo en la energía de enlace entre el As y el suelo, así como una disminución en su capacidad de sorción. Aunque Genc-Fuhrman et al. (2005) observaron una escasa competencia entre los aniones sulfato, fosfato y arseniato en la sorción sobre barro rojo (un subproducto), otros autores han descrito procesos de sorción competitiva entre estos aniones y minerales del suelo, como la goethita (O'Reilly et al., 2001) o la ferrihidrita y alófana (Gustafsson, 2001). Esta competencia entre aniones sulfato y arseniato por las posiciones de sorción pudo llevar al As hacia posiciones de sorción más específicas. Efectos similares en los valores de los parámetros de Langmuir han sido descritos en otros experimentos de sorción competitiva de metales en suelos (Serrano et al., 2005). Esto indica que aunque los suelos enmendados con FY tienen una menor capacidad de sorción de As que el control, el As se retiene en posiciones específicas con una mayor energía de enlace. El coeficiente de energía de enlace de Cd y Tl aumentó en las muestras enmendadas con EA (EA y FY+EA) (Tabla V.2). Esto significa que estos tratamientos no solo aumentan la capacidad de retención de Cd y Tl sino que, además, los elementos quedan retenidos más fuertemente. En todos los casos, los valores bajos de Q del Tl podrían tener su origen en la presencia de potasio (K^+) procedente de la sal de arsénico (KH_2AsO_4) y del subproducto EA por sí mismo. Jacobson et al. (2005a) encontraron que el potasio competía fuertemente por las mismas posiciones que el Tl en los minerales del suelo debido a su similar radio iónico.

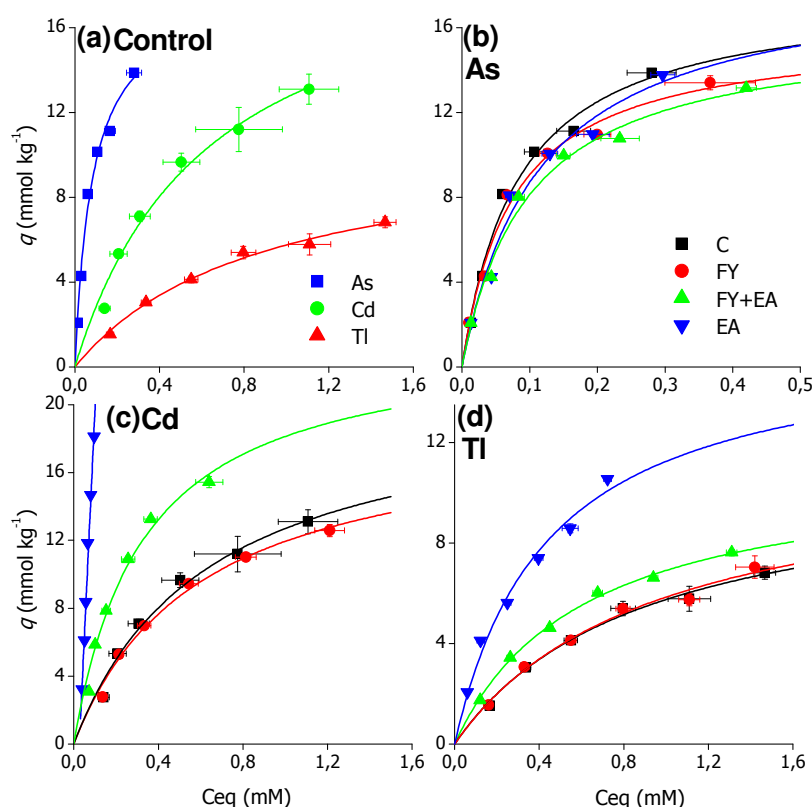


Figura V.3. Isothermas de sorción de As, Cd, y Tl. (a) comparación entre elementos en el suelo control. (b), (c), (d) comparación entre tratamientos para cada elemento (■, C; ●, FY; ▲, FY+EA; ▼, EA). Las barras indican el error estándar (n=3)

3.3. Parámetros termodinámicos

Los valores negativos de ΔG (Tabla V.2) confirman la naturaleza espontánea de los procesos de sorción para los tres elementos, tanto en el suelo control como en el enmendado. A 50 °C, también aumentó el valor negativo de ΔG (datos no mostrados), sugiriendo la naturaleza endotérmica de la reacción de sorción. En el suelo control, el As presentó el valor negativo mayor de ΔG seguido del Cd y Tl. Valores negativos elevados indican una sorción energéticamente más favorable (Singh et al., 2005). Por tanto, la reacción de sorción del As fue la más favorable comparada con la del Cd y Tl. La adición

de FY y EA no produjo ningún cambio significativo en los valores de ΔG del As. Sin embargo, la adición de EA al suelo aumentó significativamente los valores negativos de ambos metales Cd y Tl, indicando que la aplicación de EA al suelo favorece la reacción de sorción de Cd y Tl.

Por otro lado, se obtuvieron valores positivos de ΔH y ΔS en todos los casos, excepto para ΔH del Tl en las muestras enmendadas con EA (Tabla V.2). Estos valores indican que la reacción de sorción es endotérmica y que, además, hay un aumento en la afinidad del suelo hacia los elementos (Ho y Ofomaja, 2005). También, los valores de ΔH y ΔS del As fueron mayores que los del Cd y Tl (Tabla V.2), mostrando, por tanto, una mayor afinidad por el As que por el Cd y Tl.

3.4. Relaciones entre los parámetros de sorción cinéticos y equilibrio

Con el objetivo de establecer las relaciones entre los parámetros de sorción cinéticos y en equilibrio se realizó un estudio estadístico a través de un procedimiento de escalamiento (Gifi, 1991). La matriz de correlación de las variables transformadas por una técnica de escalamiento óptimo se interpretó a través de la aplicación de un Análisis de Componentes Principales Categórico (CatPCA) (Fig. V.4). Esto dio como resultado una transformación de los datos originales en datos métricos para el posterior cálculo de los coeficientes de correlación (Calero et al., 2005). Por tanto, cada variable ya sea ordinal (parámetros experimentales) o nominal (tratamiento, elemento y temperatura) se representa en un espacio bidimensional para que puedan ser comparadas gráficamente. Los diferentes niveles de las variables categóricas se cuantifican en una dimensión específica y están representados por vectores que parten del origen (0,0). Todos los vectores ordinales aumentan desde el origen hacia el exterior. Los vectores nominales (*tratamiento*, *elemento* y *temperatura*) se agruparon dependiendo de la relación con las variables ordinales. Se encontró que en el vector *elemento*, el As es el elemento más cercano al origen, seguido del Cd y Tl. Del mismo modo, en el vector *tratamiento*, el más cercano al origen fue el suelo control, seguido por los tratamientos en el orden FY → FY+EA → EA.

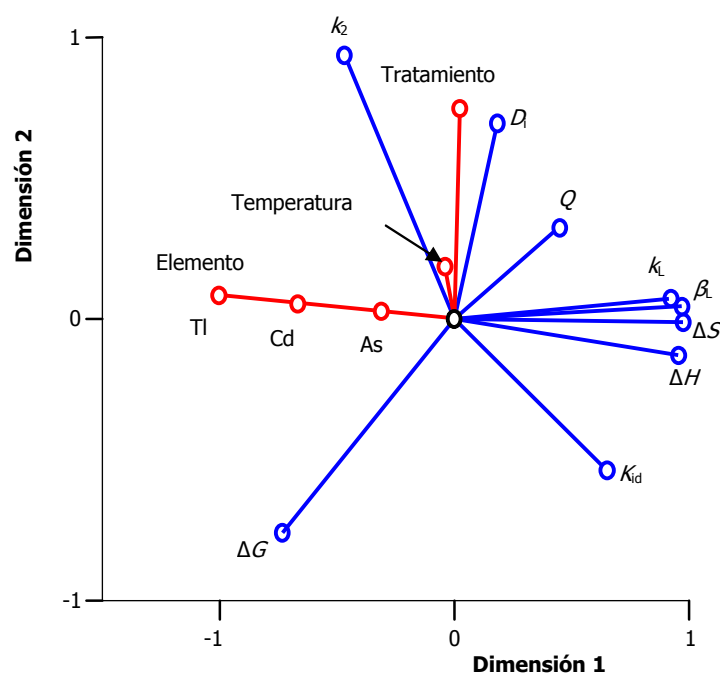


Figura V.4. Relaciones entre los parámetros de sorción cinéticos y en equilibrio: representación bidimensional del análisis de componentes principales categórico (CatPCA)

Una elevada correlación, bien sea positiva o negativa, entre los parámetros implicados se define por ángulos pequeños o cercanos a 180° , respectivamente. Además, ángulos ortogonales ($\sim 90^\circ$) indican que no hay correlación entre los parámetros. Estas correlaciones se obtienen agrupando todas las muestras en un solo grupo y calculando la correlación entre los grupos. Por ejemplo, al representar k_L frente a ΔS (Fig. V.5a) se observaron dos grupos diferentes dependiendo del tipo de elemento. Si agrupamos los dos grupos en uno sólo más grande, se obtiene una elevada correlación positiva (línea negra; $r = 0.927$; Fig. V.5a), que representa incorrectamente la relación dentro de cada grupo de k_L frente a ΔS . Por tanto, se debe tener cuidado al estudiar las relaciones interparamétricas debido a que la recta de regresión global puede llegar a ser bastante diferente de la recta de regresión correspondiente a cada grupo aislado (líneas coloreadas; Fig. V.5a). En nuestro caso, hemos obtenido tres grupos donde la correlación dentro de cada uno es baja como se muestra en la Figura V.5a.

Esto sugiere un comportamiento diferente dependiendo del tipo de elemento, siendo el As el que mostraba un patrón distinto al del Cd y Tl. Con el objeto de confirmar las correlaciones interparamétricas reales se ha usado un método de correlación denominado *pooled*, basado en las relaciones intra-grupos dependiendo de los factores del análisis discriminante. En nuestro trabajo, los factores de variabilidad fueron *elemento y tratamiento*.

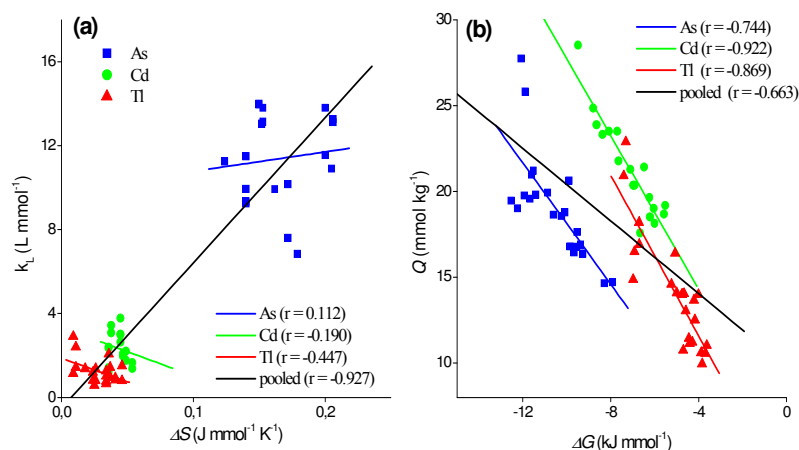


Figura V.5. Relaciones entre la sorción cinética y en equilibrio: ejemplo de correlación interparamétrica (a) ficticia y (b) real entre cada elemento y los datos en conjunto

A partir de la representación bidimensional del análisis de componentes principales categórico (Fig. V.4), la relación entre Q y ΔG sugiere una correlación negativa teórica. Si se representa Q frente a ΔG (Fig. V.5b) se observa que los tres elementos presentan una relación similar dentro de cada grupo. Por lo tanto, los tres grupos pueden ser considerados como un gran grupo y calcular su correlación global ($r = -0.835$), lo que confirma esta hipótesis. Esto implica que al aumentar la capacidad de sorción (Q), también aumenta el valor negativo de ΔG , indicando una mayor espontaneidad y viabilidad en el proceso de sorción a medida que aumenta la cantidad de elemento retenido. La relación entre la difusión intrapartícula (K_{id}) y la constante de velocidad de sorción (k_2) ($r = -0.663$) mostró un comportamiento similar. Esto sugiere

que cuando K_{id} es elevado, el equilibrio se alcanza más lentamente y, por tanto, k_2 disminuye.

En las relaciones entre las variables ordinales y factores nominales, vectores próximos a 90° indican que no hay ninguna relación entre ellos, mientras que ángulos cercanos a 180° implican una gran dependencia estadística. Esto ocurre en las relaciones entre ΔS , ΔH , k_L y β_L (Fig. V.4) y el factor *elemento* sugiriendo que las relaciones entre los parámetros son diferentes para cada elemento aislado (entre dos parámetros). Esto significa que las correlaciones entre las variables ordinales varían en función del elemento. De este modo, ni el tratamiento ni la temperatura modifican las relaciones para cada elemento debido a que las correlaciones son muy consistentes.

La correlación entre otros parámetros fue ficticia. Sólo Q frente a ΔG ($r = -0.835$), K_{id} frente a k_2 ($r = -0.655$) y ΔS frente a ΔH ($r = 0.987$) fueron correlaciones reales para todos los tratamientos. Por tanto, se puede concluir de nuestro estudio que las diferencias interparamétricas están gobernadas principalmente por las características iónicas del As, Cd y Tl.

4. CONCLUSIONES

Este estudio muestra que las enmiendas carbonatadas, especialmente la adición simple de espuma de azucarería (EA), se pueden usar para aumentar la capacidad de sorción de elementos tóxicos extremadamente móviles (As, Cd y TI) en un suelo ácido. La efectividad de la aplicación de EA siguió el orden $Cd > As > TI$.

En todos los casos, los datos de sorción siguieron una cinética de pseudo-segundo orden con una velocidad de sorción mayor para las especies catiónicas (Cd, TI) que para la especie aniónica (As). El comportamiento en la cinética de sorción de As, Cd y TI fue dependiente de la naturaleza iónica de cada elemento incluyendo una combinación compleja de mecanismos difusivos, como los procesos de difusión laminar e intrapartícula. Las gráficas de Boyd confirmaron que la difusión laminar fue la etapa limitante de la velocidad en el proceso de sorción de los tres elementos.

Los datos de sorción de As, Cd y TI en el suelo control y enmendado presentaron un comportamiento no lineal que se ajustó adecuadamente al modelo de Langmuir en el rango de concentración estudiado y a ambas temperaturas (35 y 50 °C), excepto para el caso del Cd en el suelo enmendado con EA. Los mecanismos de retención de As, incluyendo fenómenos de coprecipitación y atrapamiento, demostraron que los procesos de difusión dependientes del tiempo de residencia pueden llegar a ser extremadamente importantes en el control de la velocidad de sorción del As por las posiciones superficiales.

El estudio termodinámico mostró la naturaleza espontánea de los procesos de sorción de los tres elementos, especialmente en el suelo enmendado con EA, donde la espontaneidad de la sorción de Cd y TI aumentó significativamente. Los valores positivos de ΔS y ΔH (excepto el TI en suelos enmendados con EA) indicaron el aumento de la afinidad de los suelos enmendados por los elementos y de la naturaleza endotérmica de las reacciones de sorción, respectivamente.

Las relaciones estadísticas entre los parámetros de sorción cinéticos y en equilibrio dependen de la naturaleza de los elementos tóxicos. A través de un procedimiento de escalamiento óptimo se confirmó que la correlación estadística real se produjo entre la capacidad de sorción (Q) y la energía libre (ΔG), indicando una mayor espontaneidad y viabilidad en los procesos de sorción cuanto mayor es la cantidad de elemento retenido. Del mismo modo, la difusión intrapartícula (K_{id}) y la constante de

velocidad de sorción (k_2) están inversamente correlacionadas, sugiriendo una ralentización del equilibrio en la retención de los elementos a medida que los procesos de difusión son más relevantes.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Arai, Y., Sparks, D.L., 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface. *Soil Science* 167, 303-314.
- Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers, L.S., 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites .2. *Journal of the American Chemical Society* 69, 2836-2848.
- Calero, J., Serrano, J.M., Aranda, V., Sanchez, D., Vila, M.A., Delgado, G., 2005. Analysis and characterization of olive tree cultivation system in Granada province (South of Spain) with optimal scaling and multivariate techniques. *Agrochimica* 49, 118-131.
- Clifford, D.A., Ghurye, G.L., 2002. Metal-oxide adsorption, ion exchange, and coagulation-microfiltration for arsenic removal from water. In: Frankenberger Jr, W.T. (Ed.). *Environmental chemistry of arsenic*. Marcell Dekker, Inc., New York, pp. 217-245.
- El-Kamash, A.M., Zaki, A.A., Abed El Geleel, M., 2005. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium removal from waste solutions using synthetic zeolite A. *Journal of Hazardous Materials* 127, 211-220.
- Espejo, R., Díaz, M.C., Santano, J., 1993. Factores limitantes de la productividad en las formaciones tipo raña de Extremadura central. In: Pinilla, A. (Ed.). *La raña en España y Portugal*. Monografía CCMA. CSIC, Madrid, pp. 97-102.
- Genc-Fuhrman, H., Bregnhøj, H., McConchie, D., 2005. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. *Water Research* 39, 2944-2954.
- Gifi, A., 1991. *Nonlinear multivariate analysis*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England.
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere* 55, 849-859.
- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 204-216.

- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud - an aluminium industry waste. *Water Research* 35, 1125-1134.
- Gustafsson, J.P., 2001. Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophane-containing soil. *European Journal of Soil Science* 52, 639-653.
- Gustafsson, J.P., 2002. Visual minteq ver. 2.30. KTH, Stockholm, Sweden.
- Ho, Y.S., Ofomaja, A.E., 2005. Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. *Process Biochemistry* 40, 3455-3461.
- Illera, V., Garrido, F., Serrano, S., García-González, M.T., 2004a. Immobilization of the heavy metals Cd, Cu, and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products. *European Journal of Soil Science* 55, 135-145.
- Illera, V., Garrido, F., Vizcayno, C., García-González, M.T., 2004b. Field application of industrial by-products as Al toxicity amendments: chemical and mineralogical implications. *European Journal of Soil Science* 55, 681-692.
- Jacobson, A.R., Klitzke, S., McBride, M.B., Baveye, P., Steenhuis, T.S., 2005a. The desorption of silver and thallium from soils in the presence of a chelating resin with thiol functional groups. *Water, Air, and Soil Pollution* 160, 41-54.
- Jacobson, A.R., McBride, M.B., Baveye, P., Steenhuis, T.S., 2005b. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of the Total Environment* 345, 191-205.
- Kinniburgh, D.G., 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science and Technology* 20, 895-904.
- Lazaridis, N.K., Asoohidou, D.D., 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Water Research* 37, 2875-2882.
- Lombi, E., Hamon, R.E., Wieshammer, G., McLaughlin, M.J., McGrath, S.P., 2004. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 33, 902-910.

- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M., 2005. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere* 61, 492-501.
- McKay, G., Otterburn, M.S., Sweeney, A.G., 1981. Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica. *Water Research* 15, 327-331.
- Mohan, D., Singh, K.P., 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. *Water Research* 36, 2304-2318.
- O'Reilly, S.E., Strawn, D.G., Sparks, D.L., 2001. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Science Society of America Journal* 65, 67-77.
- Pena, M.E., Korfiatis, G.M., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., 2005. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Research* 39, 2327-2337.
- Serrano, S., Garrido, F., Campbell, C.G., García-González, M.T., 2005. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma* 124, 91-104.
- Singh, K.K., Rastogi, R., Hasan, S.H., 2005. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran. *Journal of Colloid and Interface Science* 290, 61-68.
- Sparks, D.L., 1995. *Environmental soil chemistry*. Academic Press, Inc, San Diego, California.
- Sparks, D.L., 1999. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: Sparks, D.L. (Ed.). *Soil Physical Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 135-191.
- Sun, X., Doner, H.E., 1996. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Science* 161, 865-872.
- Toma, M., Saigusa, M., 1997. Effects of phosphogypsum on amelioration of strongly acid nonallophanic andosols. *Plant and Soil* 192, 49-55.
- Wang, S., Li, H., Xu, L., 2006. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 71-78.

Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1993. Surface-Chemistry of Ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2251-2269.

VI. EFECTO DE LA APLICACIÓN EN CAMPO DE FOSFOYESO Y ESPUMA DE AZUCARERÍA EN LA SORCIÓN/DESORCIÓN DE As, Cd y Tl

1. RESUMEN	80
2. MATERIALES Y MÉTODOS	81
2.1. Toma de muestras	81
2.2. Experimentos de isothermas de sorción	81
2.3. Experimentos de desorción	83
2.4. Relaciones interparamétricas sorción-desorción	83
2.5. Observaciones con microscopía electrónica de barrido (SEM)	84
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	85
3.1. Isothermas de sorción	85
3.1.1. Isothermas de As, Cd y Tl	85
3.1.2. Efecto de Cd y Tl en la sorción de As	88
3.2. Experimentos de desorción	89
3.3. Relaciones interparamétricas sorción-desorción	92
3.3.1. Procesos de sorción	92
3.3.2. Procesos de desorción	94
3.3.3. Relación global sorción-desorción	95
3.4. Observaciones con SEM	97
4. CONCLUSIONES	101
5. BIBLIOGRAFÍA	102

El contenido de este Capítulo forma parte del trabajo:

Effects of industrial by-product amendments on As, Cd, and Tl retention/release in an element-spiked acidic soil.

Aguilar-Carrillo, J., Barrios, L., Garrido, F. y García-González, M.T.

Applied Geochemistry 22, 1515-1529, 2007

1. RESUMEN

La biodisponibilidad y destino final de los metales tóxicos presentes en el suelo esta condicionado por los procesos de sorción que tienen lugar en el mismo. En este Capítulo se ha estudiado la eficacia de dos subproductos (fosfoyeso –FY– y espuma de azucarería –EA–) en la inmovilización de tres elementos tóxicos (As, Cd y Tl) en un suelo ácido mediante la realización de experimentos de sorción y desorción, tras dieciocho meses de aplicación *in situ* de las enmiendas. El análisis de los datos experimentales se llevó a cabo utilizando la ecuación de Langmuir para describir las isothermas de sorción, mostrando que la capacidad de sorción de los elementos fue mayor en los suelos tratados con EA. La cantidad de elemento retenido y el porcentaje de extracción tras los ensayos con TCLP indicaron que aquellas muestras enmendadas con espuma de azucarería (EA y FY+EA) tenían la capacidad de inmovilizar As, Cd y Tl en un suelo ácido con baja capacidad de sorción. Por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM-BSE) se observó la formación de polímeros hidrox-alumínicos (Al-OH) que proporcionan al suelo una capacidad de sorción adicional. Los tres elementos tóxicos se asociaron con estos polímeros de Al-OH, probablemente a través de la coordinación directa o a la formación de complejos ternarios. Por último, utilizando métodos de análisis estadístico multivariante se puso de manifiesto que los procesos de sorción y desorción de As, Cd y Tl en este suelo dependen fundamentalmente del tratamiento y del elemento, respectivamente.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Toma de muestras

Para la realización de este trabajo se ha empleado un suelo ácido desarrollado sobre formaciones de *raña* del Plioceno medio-superior que fue clasificado como Plinthic Paleixerult (Espejo et al., 1993). La localización y las principales características físicas y químicas del suelo para este estudio han sido descritas en el Capítulo III.

La adición de las enmiendas al suelo se realizó de manera que los subproductos fueran uniformemente esparcidos en estado sólido sobre la superficie de las parcelas y en dos dosis distintas. Al cabo de 18 meses de la aplicación de las enmiendas en el campo experimental, se tomaron 4 muestras de cada una de las 24 subparcelas (incluyendo los controles) del horizonte Ap (4-20 cm) (Capítulo III, Fig. III.2). Las dosis correspondientes a la EA representaron el 0.17% (dosis 1) y 1% (dosis 2) en peso calculado en base a 25 cm de profundidad del suelo y con una densidad del suelo de 1.3 g cm^{-3} . Las enmiendas suponen la adición de 4.4 y 25.5 kg de Ca respectivamente, dependiendo de la dosis empleada. La cantidad de FY aplicado a las parcelas se calculó con el fin de añadir una cantidad similar de Ca que la aplicada en las parcelas tratadas con EA. De este modo, el FY se aplicó en dosis que suponen el 0.21 (dosis 1) y el 1.15% (dosis 2) en peso, respectivamente. El tratamiento conjunto FY+EA aplicado en la dosis baja (dosis 1) supuso la adición del doble de Ca que en las enmiendas sencillas (EA, FY; dosis 1), suponiendo esta adición conjunta un 0.38% en peso. Por último, la enmienda conjunta FY+EA en la dosis alta (dosis 2) supuso la adición de 1.11% en peso de subproductos por lo que la cantidad de Ca añadida fue similar a la aplicada de forma sencilla (EA, FY; dosis 2) en esta dosis. En la toma de muestras, los primeros 4 cm de suelo fueron desechados con el objeto de prevenir la incertidumbre debida a la posible presencia de partículas enmendantes no disueltas, especialmente en las parcelas tratadas con EA en la dosis elevada. Todas las muestras se secaron al aire, se molieron, se pasaron por un tamiz de 2 mm y se almacenaron en bolsas de plástico hasta su análisis en laboratorio. Los valores medios de pH y Al oxálico/oxalato (Al_{ox}) para las muestras tratadas y control se muestran en la Tabla VI.1.

2.2. Experimentos de isotermas de sorción

Los experimentos de isotermas de sorción se realizaron por sextuplicado añadiendo 15 ml de solución mono- (As) o tri-elemental (As+Cd+TI) de concentración

0.27, 0.57, 0.79, 1.14, 1.49, 2.05, 2.53 y 3.29 mM para cada elemento a 15 g de suelo en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 ml.

Tabla VI.1. Valores medios (n=12) y errores estándar del pH y Al_{ox} (mg kg^{-1}) del suelo tras 18 meses de la aplicación de las enmiendas

	Dosis 1 ^a		Dosis 2 ^b	
	pH	Al_{ox}	pH	Al_{ox}
C ^c	5.45 ± 0.04	4620 ± 140.6	5.45 ± 0.04	4620 ± 140.6
FY	5.29 ± 0.06	6650.6 ± 425.6	5.14 ± 0.05	6320.7 ± 342.6
EA	5.67 ± 0.13	7119.7 ± 372.6	7.21 ± 0.10	5931.6 ± 361.7
FY+EA	5.84 ± 0.11	6848.2 ± 362.0	6.14 ± 0.15	6136.4 ± 399.4

^a Dosis 1, menor contenido de Ca

^b Dosis 2, mayor contenido de Ca

^c C, control; FY, fosfoyeso; EA, espuma de azucarería

Las soluciones se prepararon a partir de las sales de calidad analítica KH_2AsO_4 , $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $TiNO_3$ para el As, Cd y Ti, respectivamente. Los cálculos teóricos realizados usando el programa de modelización geoquímica Visual MINTEQ (Gustafsson, 2002) indicaron que las concentraciones iniciales empleadas se encontraban por debajo de la saturación respecto a la formación de posibles sólidos. Las suspensiones suelo-solución se mantuvieron en agitación constante (~40 rpm) durante 24 h, se centrifugaron a 6640 g durante 10 min y se filtraron a vacío con filtros de nitrato de celulosa (0.45 μm). Los filtrados se acidificaron (pH≈2) con HNO_3 al 65% y se almacenaron a 4 °C para la posterior determinación de As total (denominado As de aquí en adelante), Cd y Ti utilizando ICP-AES. La cantidad total de elemento retenido (M) por las fases sólidas se obtuvo por diferencia entre la cantidad añadida inicialmente y la obtenida en equilibrio. En todas las determinaciones mediante ICP-AES, se llevaron a cabo ajustes de calibración cada de 20 muestras, incluyendo blancos y controles de calibración intermedios. Las soluciones de calibración abarcaban el rango de concentración de las muestras y se prepararon en la misma matriz que los agentes extractantes usando soluciones certificadas. Los blancos se utilizaron para corregir cualquier ruido de fondo, mientras que las soluciones estándar de los elementos se emplearon para evaluar la precisión instrumental. La concentración de los elementos en las soluciones desconocidas se calculó a través de una curva de calibración externa. Los

límites de detección se calcularon como tres veces la desviación estándar de la señal instrumental de los blancos, a partir de la repetición de 10 análisis de las soluciones de los blancos e indicaron que se pueden medir concentraciones de los elementos de unos pocos $\mu\text{g L}^{-1}$ para los tres elementos.

Los resultados experimentales de las isothermas de sorción se estudiaron mediante su ajuste a la ecuación de Langmuir:

$$S = \frac{Qk_L C}{1 + k_L C} \quad (1)$$

siendo S la cantidad de elemento retenido por el suelo (mmol kg^{-1}), C la concentración en equilibrio del elemento en la solución (mmol dm^{-3}), Q el parámetro de máxima sorción (mmol kg^{-1}) y k_L el coeficiente de energía de enlace (recíproco mmol dm^{-3}) (Kinniburgh, 1986). Los ajustes óptimos de los datos experimentales se realizaron por análisis de regresión no lineal, asumiendo un error relativo constante dado por los valores residuales.

2.3. Experimentos de desorción

A partir de las muestras (control y tratadas) resultantes de la interacción con las soluciones de mayor concentración en los experimentos de isothermas de sorción, se tomaron dos submuestras de 1 g para realizar los experimentos de desorción con TCLP (*Toxicity Characteristic Leachate Procedure*) (USEPA, 1986). Este test se realizó para determinar la movilidad de los elementos retenidos en el suelo tratado y sin tratar. El procedimiento consiste en la realización de dos extracciones no secuenciales con soluciones de ácido acético glacial a $\text{pH } 4.93 \pm 0.05$ (Fluido 1) y 2.88 ± 0.05 (Fluido 2) en suspensiones de suelo con una relación 1:20 (suelo:extractante). Estos experimentos se realizaron por sextuplicado. Después de 18 horas de agitación ($\sim 40 \text{ rpm}$) a temperatura ambiente controlada ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$), las suspensiones se centrifugaron a 6640 g durante 10 min y se filtraron (Whatman No.5). Los filtrados se acidificaron ($\text{pH} \approx 2$) con HNO_3 al 65% y se guardaron en tubos de polietileno a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta el análisis. Las concentraciones de As, Cd y Tl se determinaron mediante ICP-AES.

2.4. Relaciones interparamétricas sorción-desorción

Para estudiar la importancia estadística de las diferencias encontradas en los parámetros de sorción y desorción como resultado de los tratamientos, se realizó un análisis de varianza de 2 vías (ANOVA), incluyendo *tratamiento* y *elemento*. Se utilizaron las pruebas *post-hoc* de Bonferroni para establecer las diferencias estadísticas por pares

resultantes de la combinación *tratamiento* y *elemento*. Además, desde un punto de vista multivariante, se analizaron las relaciones entre los parámetros de sorción en equilibrio (variables Q y M) y de desorción (variables $F1$, $F2^1$, $Ex1$, y $Ex2^2$) a través de una técnica estadística de escalamiento óptimo (Gifi, 1991), y se interpretaron por medio del análisis de componentes principales categórico (CatPCA; SPSS, Inc., Chicago, IL). En este procedimiento, las condiciones experimentales (*tratamiento* y *elemento*) se identificaron como una nueva variable nominal (*trat_elem*) con 21 niveles o categorías representadas con dos dígitos, donde el primero corresponde al tratamiento (1 a 7) y el segundo al elemento (1 a 3).

Considerando que cada caso experimental puede ser representado razonablemente por el centroide (promedio de todos los valores) y con el objeto de agrupar la nueva variable *trat_elem* en conjuntos diferentes, se realizó un análisis de conjuntos K-medias basado en un modelo no paramétrico a través de las distancias euclideas entre los centroides. El análisis de conjuntos proporciona unos resultados preliminares y requiere un análisis discriminante posterior. Este análisis discriminante es un método de reconocimiento diseñado para encontrar una o más funciones de medidas cuantitativas que puede discriminar entre los grupos establecidos previamente por medio del análisis de conjuntos. Todos los análisis estadísticos se llevaron a cabo a través del programa estadístico SPSS v. 14.0 (SPSS, Inc., Chicago, IL).

2.5. Observaciones con microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se estudiaron los posibles mecanismos involucrados en la sorción de los elementos tóxicos y las diferencias originadas por los tratamientos, utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido en modo de electrones retrodispersados (SEM-BSE) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS). Para ello, se utilizaron las fases sólidas de las muestras sin tratar y tratadas después de la interacción con la solución de máxima concentración de los elementos en las isothermas de sorción. Las muestras se secaron en estufa (50 °C) y se embebieron en una resina acrílica de baja viscosidad (LR-White, de grado medio). Los bloques de las muestras embutidas en la resina, se pulieron finamente y posteriormente se observaron con un microscopio Zeiss DMS 940A equipado con un detector de electrones retrodispersados. Se realizaron análisis semi-cuantitativos elementales utilizando un sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X Link Isis acoplado al microscopio. Las condiciones de

¹ $F1$ y $F2$, masa de elemento retenido en el suelo tras la extracción con el fluido 1 y 2, respectivamente

² $Ex1$ y $Ex2$, masa de elemento extraído tras la interacción con el fluido 1 y 2, respectivamente

funcionamiento del microscopio y del sistema analítico fueron las siguientes: ángulo de salida 35°, voltaje acelerador de 15 kV, distancia de trabajo de 25 mm y una corriente en la muestra de 1–5 nA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Isotermas de sorción

3.1.1. Isotermas de As, Cd y TI

Las isotermas de sorción de As, Cd y TI en el suelo control y enmendado se ajustaron adecuadamente a la ecuación de Langmuir (Fig. VI.1) con coeficientes de correlación (R^2) mayores que 0.95, 0.95 y 0.97 para As, Cd y TI, respectivamente (Tabla VI.2). La bondad del ajuste de los tres elementos coincide con otros estudios para el As (Goh y Lim, 2004), Cd (Illera et al., 2004) y TI (Jacobson et al., 2005b), aunque estos autores emplearon rangos de concentración distintos a los empleados en este trabajo. En los suelos tratados con EA (EA_1 , EA_2 , $(FY+EA)_1$ y $(FY+EA)_2$), las isotermas de sorción resultantes para el caso del Cd fueron del tipo H (Giles et al., 1974), indicando una elevada afinidad por el adsorbente (Tabla VI.2).

En el suelo control, el parámetro de máxima sorción (Q) y el coeficiente de energía de enlace (k_L) para el As fueron mayores que para el Cd y TI. La adición de las enmiendas al suelo produjo cambios en los valores de Q y k_L dependiendo del elemento y del tipo de enmienda empleada (Tabla VI.2). Mientras que la adición de la enmienda simple de FY al suelo produjo un efecto mínimo en la sorción de As, Cd y TI, las muestras tratadas con EA mostraron el aumento mayor en la sorción de los tres elementos. En todos los casos, el parámetro de máxima sorción en la dosis 2 fue mayor que en la dosis 1, especialmente en la sorción de As en los suelos tratados con la enmienda de EA. Igualmente, Bothe y Brown (1999a) demostraron que la adición de caliza a residuos que contenían arsénico redujo la movilidad del As disuelto. Por otra parte, la adición de FY en dosis elevadas (dosis 2) produjo un descenso en la capacidad de sorción de As. Genc-Fuhrman et al. (2005) describieron en la sorción en barro rojo una pequeña competencia entre los aniones sulfato, fosfato y arseniato. Sin embargo, otros autores han descrito procesos de sorción competitiva entre estos aniones en goethita (O'Reilly et al., 2001), alúmina (Xu et al., 1988) y en los fondos de lagos de mina (Eary, 1999). Esta sorción competitiva entre los iones sulfato y arseniato puede llevar al As hacia posiciones de sorción mas específicas, como se sugirió en un trabajo anterior (Aguilar-Carrillo et al., 2006).

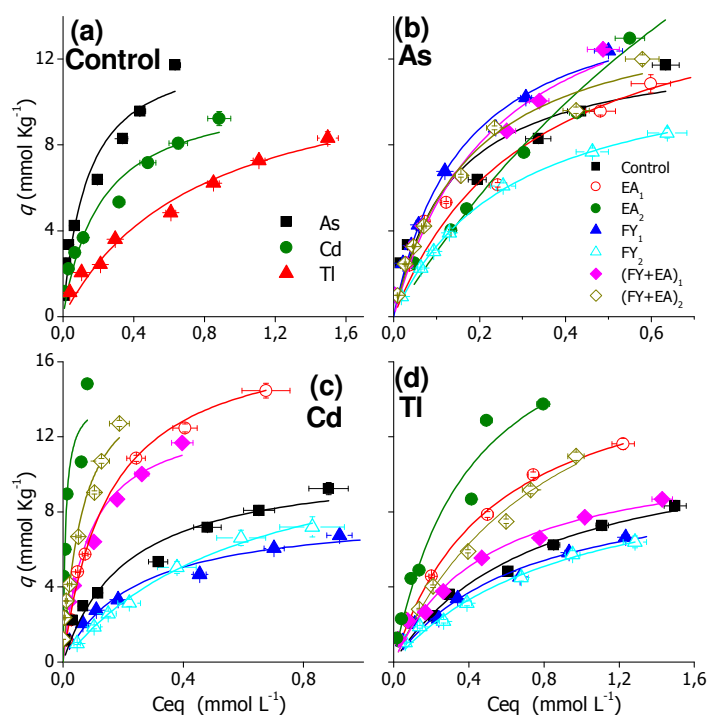


Figura VI.1. Isothermas de sorción de As, Cd y TI para la solución trielemental y sus correspondientes ajustes a la ecuación de Langmuir representados por las líneas sólidas. (a) comparación entre elementos en el suelo control. (b-d) comparación entre tratamientos para cada elemento (■, C; ○, EA₁; ●, EA₂; ▲, FY₁; △, FY₂; ◆, (FY+EA)₁; ◇, (FY+EA)₂). Las barras indican el error estándar (n=6)

En todos los casos, los valores de Q para el TI fueron menores que los de As y Cd. Para interpretar este resultado se debe considerar la presencia de potasio (K^+) existente tanto en la sal de arsénico empleada en este trabajo (KH_2AsO_4), como en el propio subproducto EA. Jacobson et al. (2005a) encontraron que el potasio competía fuertemente por las mismas posiciones que el TI en los minerales del suelo, debido a su similar radio iónico, 1.51 Å y 1.59 Å para el K^+ y TI^+ respectivamente. También, otros cationes (Al^{3+} , Fe^{3+} , etc.) con mayor afinidad pueden desplazar fácilmente al TI de las posiciones de sorción no específicas de los minerales de la arcilla. Todo ello resultaría en una disminución del número de posiciones de sorción y, por tanto, en un descenso en la capacidad de sorción del TI por el suelo (Yang et al., 2005). Esto se observa especialmente en las muestras tratadas con FY, en las cuales los valores de pH son menores que en el control (Tabla VI.1), lo que coincide además, con una reducción en la capacidad de sorción por TI (Tabla VI.2).

Tabla VI.2. Valores medios (n=6) de los parámetros de las isothermas de Langmuir para el As, Cd y TI en las muestras control y enmendadas

		<i>Parámetros en equilibrio</i>				
	Tratamiento ^a	Q^b / mmol kg ⁻¹	SE ^c	k_L^d / L mmol ⁻¹	SE	R^2^e
As	C	12.55	1.46	5.59	2.63	0.95
	FY ₁	14.33	1.23	7.77	1.73	0.98
	EA ₁	19.72	1.87	3.74	0.87	0.96
	(FY+EA) ₁	16.34	2.22	5.10	1.60	0.97
	FY ₂	11.77	0.79	6.10	0.65	0.99
	EA ₂	30.77	3.99	1.17	0.41	0.98
	(FY+EA) ₂	13.76	1.33	6.60	1.27	0.98
	PSE ^f	0.69		0.87		
Cd	C	10.55	1.25	5.43	0.53	0.96
	FY ₁	8.35	0.43	4.39	0.67	0.97
	EA ₁	17.90	1.27	N.F. ^g	N.F.	0.99
	(FY+EA) ₁	13.48	1.65	N.F.	N.F.	0.96
	FY ₂	14.61	1.54	2.50	0.50	0.99
	EA ₂	19.41	2.09	N.F.	N.F.	0.95
	(FY+EA) ₂	15.93	1.94	N.F.	N.F.	0.96
	PSE	0.82				
TI	C	11.94	1.38	1.32	0.37	0.98
	FY ₁	10.32	1.27	1.46	0.39	0.97
	EA ₁	16.10	0.90	1.87	0.24	0.99
	(FY+EA) ₁	11.33	1.15	1.91	0.52	0.98
	FY ₂	11.71	2.14	1.09	0.34	0.98
	EA ₂	20.83	2.13	2.81	0.60	0.97
	(FY+EA) ₂	14.82	2.07	2.01	0.52	0.98
	PSE	0.75		0.37		

^a C, control; FY₁, fosfoyeso en la dosis 1; EA₂, espuma de azucarería en la dosis 2^b Q , capacidad de sorción máxima (Ec. 1)^c SE, error estándar de estimación^d k_L , coeficiente de energía de enlace (Ec. 1)^e significativos a $p \leq 0.05$ ^f PSE, error estándar común ($p \leq 0.05$)^g N.F., no ajustado

3.1.2. Efecto de Cd y Tl en la sorción de As

Para estudiar el efecto de la presencia de Cd y Tl en la retención de As se llevaron a cabo experimentos de sorción con soluciones iniciales mono- (As) y tri-elementales (As+Cd+Tl) en las muestras de suelo control y enmendado (Tabla VI.3).

En las muestras de suelo control, la presencia de ambos cationes Cd y Tl produjo un aumento significativo en la capacidad de sorción máxima (Q) y en el coeficiente de energía de enlace (k_L) del As, comparado con los valores obtenidos de Q y k_L del As a partir de la solución mono elemental (Tabla VI.3). Por otro lado, experimentos previos con isotermas que incluían soluciones bielementales de As+Tl (datos no mostrados) indicaron que no había ningún efecto significativo en los valores de Q y k_L del As. Por lo tanto, parece que la presencia de Cd es la responsable del incremento de la retención de As. Este incremento en la capacidad de retención de As es más acusado en las muestras tratadas con EA y puede ser debido a distintos procesos, los cuales pueden estar relacionados con el radio iónico similar del Ca^{2+} (0.99 Å) y Cd^{2+} (0.97 Å), tales como: (1) la formación de polímeros hidroxialumínicos (Al-OH) a través de dos mecanismos: i) el Ca^{2+} previamente desplazado a la solución como consecuencia del proceso de sorción de Cd^{2+} sobre las superficies sólidas –principalmente sobre carbonatos reprecipitados– podría a su vez desplazar al Al^{3+} a la solución del suelo y ii) intercambio directo de Al^{3+} por Cd^{2+} . En ambos casos, el Al^{3+} liberado se hidroliza dando lugar a la formación de los polímeros Al-OH, con elevada capacidad de sorción por As; (2) la formación de complejos ternarios resultantes de la sorción cooperativa entre aniones arseniato (H_2AsO_4^- , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$) y cationes tales como Ca^{2+} o Cd^{2+} en las superficies del suelo. Si bien es cierto que la identificación de tales procesos requiere la utilización de técnicas analíticas espectroscópicas avanzadas, McBride (1999) describió procesos similares con fosfato y otros cationes divalentes sobre las superficies de los hidróxidos de Fe y Al; (3) la formación de una fase sólida amorfa de arseniato de cadmio debido a la reacción de intercambio en los arseniatos de calcio tales como el análogo de Cd de la sainfeldita ($\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) obtenido por Johnson et al. (2003). Todos estos procesos podrían explicar el aumento significativo en la retención de Cd en los suelos tratados con EA comparado con el suelo control (Tabla VI.2).

Tabla VI.3. Efecto de la presencia simultánea de Cd y Tl sobre los parámetros de sorción de As en el rango de concentración de 0.27 a 3.29 mM en ambos experimentos de isotermas (As y As+Cd+Tl)

		C ^a	FY ₁	EA ₁	(FY+EA) ₁	FY ₂	EA ₂	(FY+EA) ₂
		/mmol kg ⁻¹						
<i>Q</i>	As _(As)	10.58	11.55	13.46	14.13	11.85	13.24	14.47
	As _(As+Tl+Cd)	12.55	14.33	19.72	16.34	11.77	30.77	13.76
	PSE ^b	0.30	0.45	0.66	1.25	0.87	0.49	0.82
		/L mmol ⁻¹						
<i>k_L</i>	As _(As)	2.03	2.80	1.01	3.62	3.77	2.48	2.85
	As _(As+Tl+Cd)	5.59	7.77	0.47	4.56	6.10	1.17	6.60
	PSE	0.95	0.70	0.72	0.58	0.71	0.18	0.53

^a C, control; FY₁, fosfoyeso en la dosis 1; EA₂, espuma de azucarería en la dosis 2

^b PSE, error estándar común ($p \leq 0.05$) (n=6)

En el suelo tratado con FY, los valores de k_L del As aumentaron significativamente cuando el Cd y Tl estaban presentes en la solución (Tabla VI.3). Sin embargo, en el suelo tratado con EA la energía de enlace disminuyó. Esto sugiere que la presencia de Cd y Tl en el suelo tratado con EA conduce a que los mecanismos de sorción de As sean más débiles que los que se producen en el suelo tratado con FY. No obstante, la cantidad de As retenido fue mayor en el suelo tratado con EA que en el tratado con FY. Por tanto, los mecanismos de retención de As son diferentes dependiendo de la enmienda empleada. Mientras que la retención de As en presencia de FY puede estar afectada por la sorción competitiva entre los aniones sulfato y arseniato, la retención de As en las muestras tratadas con EA parece que está relacionada con el Cd y Tl a través de diferentes mecanismos como los mencionados anteriormente.

3.2. Experimentos de desorción

Los experimentos con TCLP facilitan información sobre la lixiviabilidad potencial de los elementos en suelos bajo condiciones moderadamente (F1, pH 4.93) o fuertemente (F2, pH 2.88) ácidas. Los resultados de los experimentos se expresaron de dos formas: (1) en términos de la masa de elemento (mg kg⁻¹) que permanece en la matriz del suelo tras los procedimientos de extracción; (2) como el porcentaje de masa

de elemento extraído (*Ex1* y *Ex2* tras la interacción con el fluido 1 y 2, respectivamente) en relación a la masa total retenida en las muestras de suelo (calculada a partir de los experimentos de isotermas de sorción) y, por tanto, teniendo en cuenta la diferente capacidad de sorción de las muestras control y enmendada.

En todos los casos, la cantidad de As, Cd y Tl retenida tras la extracción a pH 4.93 (F1) fue mayor que la retenida después de la extracción bajo condiciones más ácidas (F2) (Tabla VI.4). El As fue el elemento con menor porcentaje de extracción en ambos casos. La mayor efectividad en la inmovilización del As se encontró en el suelo tratado con la dosis más alta de EA que produjo valores de *Ex1* y *Ex2* del 21 y 32%, respectivamente. También, la cantidad de Cd retenido en el suelo fue entre 3 (EA_1) y 4.5 (EA_2) veces mayor que en el suelo control tras la extracción con F2. La masa de Tl retenida en los suelos tratados con EA_1 y EA_2 siguió la misma tendencia y fue significativamente mayor que la masa retenida en el suelo control tras las extracciones con F1 y F2. La reducción global en la lixiviación de los elementos en los suelos tratados con EA podría ser el resultado de su retención a través de reacciones de sorción específicas en la superficie de los carbonatos o en los polímeros hidroxialumínicos. Una vez que los elementos quedan específicamente retenidos en la superficie de los polímeros hidroxialumínicos, pueden llegar a ser fijados irreversiblemente como resultado de varios mecanismos, como pueden ser la migración de los elementos a través de los microporos de la superficie de los óxidos, la difusión de los iones en la red cristalina de los óxidos, o quizás la oclusión de los elementos (Bradl, 2004; Gray et al., 2006).

Además, la extractabilidad del Tl también fue menor en los suelos tratados que en el control. Tanto para el Cd como para el Tl, la masa de elemento retenida en el suelo tratado con $(FY+EA)_2$ fue significativamente mayor que en el suelo control, y la capacidad de extracción de Cd y Tl se redujo en las dos condiciones de extracción. En general, la adición de EA como enmienda simple (EA_1 , EA_2) o combinada $((FY+EA)_2)$ produjo un incremento significativo en la cantidad de As, Cd y Tl que permanece en el suelo tras las extracciones con TCLP (soluciones F1 y F2) (Tabla VI.4). Esto demuestra el potencial que tienen las enmiendas como agentes inmovilizantes *in situ* de estos elementos tóxicos en suelos ácidos.

Tabla VI.4. Concentración media (mg kg^{-1} , $n=6$) de As, Cd y TI retenido por el suelo tras la extracción con TCLP. En paréntesis, calculado como porcentaje de la cantidad inicial (M)

		Fluido 1 ^a	Fluido 2 ^b
As	C ^c	616.2 (27.9)	481.7 (43.7)
	FY ₁	686.7 (26.6)	540.6 (42.2)
	EA ₁	670.3 (39.6)	628.8 (43.4)
	(FY+EA) ₁	644.5 (31.1)	566.8 (39.4)
	FY ₂	555.1 (35.0)	450.3 (47.2)
	EA ₂	836.6 (21.3)	723.4 (32.0)
	(FY+EA) ₂	604.1 (33.9)	510.1 (44.2)
	PSE ^d	35.8	46.3
Cd	C	568.4 (45.7)	156.2 (85.2)
	FY ₁	262 (67.7)	27.3 (98.1)
	EA ₁	995.5 (38.6)	457.4 (71.8)
	(FY+EA) ₁	558.0 (57.5)	157.4 (87.7)
	FY ₂	666.5 (36.8)	264.9 (66.9)
	EA ₂	1123.1 (42.6)	706.9 (63.9)
	(FY+EA) ₂	762.3 (46.0)	374.0 (73.4)
	PSE	94.5	89.8
TI	C	693.2 (59.1)	374.3 (78.8)
	FY ₁	441.4 (70.7)	129.0 (92.0)
	EA ₁	1164.6 (50.6)	622.4 (73.6)
	(FY+EA) ₁	456.8 (74.8)	172.9 (90.0)
	FY ₂	731.3 (60.5)	418.3 (78.2)
	EA ₂	1191.3 (58.2)	879.1 (69.1)
	(FY+EA) ₂	940.9 (56.4)	714.4 (66.6)
	PSE	117.8	137.5

^a Fluido 1, extracción con TCLP en condiciones moderadamente ácidas (pH 4.93)

^b Fluido 2, extracción con TCLP en condiciones fuertemente ácidas (pH 2.88)

^c C, control; FY₁, fosfoyeso en la dosis 1; EA₂, espuma de azucarería en la dosis 2

^d PSE, error estándar común ($P \leq 0.05$)

3.3. Relaciones interparamétricas sorción-desorción

3.3.1. Procesos de sorción

En términos generales, el modelo de dos componentes principales explicó el 94% del total de la varianza. El primer componente (CatPCA1), considerado como el componente de la desorción, estuvo representado por las variables $F1$ y $F2$ y explica el 77% del total de la varianza (Fig. VI.2a). El segundo componente (CatPCA2), considerado como el componente de la sorción, está representado por las variables Q y M , y explica el 17% del total de la varianza. La representación de la carga de los componentes (Fig. VI.2a) muestra que las variables de sorción (vectores Q y M) aparecen juntas y próximas al vector $trat_elem$. Se observa la misma tendencia en el caso de las variables de desorción (vectores $F1$ y $F2$). Por tanto, las variables transformadas de sorción y desorción aparecen representadas gráficamente en la misma dirección, indicando elevados coeficientes de correlación entre la nueva variable $trat_elem$ y las variables $F1$ ($\rho_{F1} = 0.971$), $F2$ ($\rho_{F2} = 0.938$), M ($\rho_M = 0.926$) y Q ($\rho_Q = 0.888$) como se observa en la Fig. VI.2a. Esto se traduce en que cuanto menor es el ángulo de los vectores, mayor es la correlación entre las variables implicadas. La variable $trat_elem$ ha sido transformada de tal modo que su naturaleza nominal adopta un sentido ordinal en relación a las variables explicativas con las que opera.

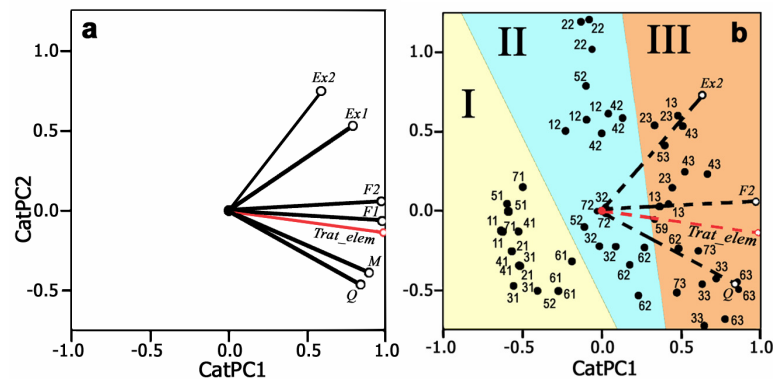


Figura VI.2. Representación de la carga de los componentes a partir del CatPCA mostrando (a) la relación entre las variables de sorción y desorción y (b) la proyección de la variable $trat_elem$ incluyendo los ejes ficticios de sorción (azul) y de desorción (verde). El primer dígito indica el tratamiento (1, C; 2, FY_1 ; 3, EA_1 ; 4, $(FY+EA)_1$; 5, FY_2 ; 6, EA_2 ; 7, $(FY+EA)_2$). El segundo dígito indica el elemento (1, As; 2, Cd; 3, Tl)

En la Fig. VI.2b, los valores de *trat_elem* se han representado en un diagrama bidimensional y se puede observar cómo se agruparon en función de sus características de sorción-desorción. Además, para un mejor entendimiento de los resultados de este procedimiento analítico, se han dibujado dos ejes ficticios: uno relacionado con la sorción, producido por el vector Q , y otro relacionado con la desorción, producido por los vectores $Ex2$ y $F2$. La disposición de los valores *trat_elem* depende del tipo de tratamiento sugiriendo que los fenómenos de sorción de los tres elementos dependen fundamentalmente del tratamiento. Como se observa, y de acuerdo con los datos de sorción discutidos anteriormente (Tabla VI.2), los valores de *trat_elem* correspondientes a aquellos tratamientos donde estaba presente la espuma de azucarería (EA y FY+EA) se encontraron situados a la derecha del eje de sorción (Fig. VI.2b; en azul), es decir, en la zona de mayor sorción. La adición de EA a suelos ácidos aumenta la formación y retención de polímeros hidroxialumínicos como resultado de las reacciones de intercambio entre Ca-Al (Toma y Saigusa, 1997; Garrido et al., 2003) (Tabla VI.1) y aumenta la carga negativa superficial del suelo pH dependiente. Por otro lado, estas nuevas fases sólidas de Al, junto con los oxi-hidróxidos de Fe y los carbonatos, juegan un papel fundamental en la sorción de elementos tóxicos y dotan al suelo de una gran capacidad de sorción de As (Goldberg, 2002). Esto puede ser debido a fenómenos de complejación directa (complejos monodentados o bidentados de esfera interna) (Goldberg y Johnston, 2001) en la superficie reactiva de los polímeros de Al. Sin embargo, también hay que considerar la retención de As a través de otros fenómenos como pueden ser la coprecipitación (Waychunas et al., 1993) y/o atrapamiento (Arai y Sparks, 2002). Asimismo, Lombi et al. (2004) indicaron que la adición de caliza al suelo aumenta la cantidad de As adsorbido por los carbonatos. En el caso de este estudio, como se desecharon los primeros 4 cm de suelo, la presencia de carbonatos sólo puede ser debida a fenómenos de reprecipitación de carbonatos de tamaño de partícula arcilla y limo fino. Estos carbonatos podrían formarse por la redistribución lateral y/o el movimiento ascendente de partículas de agua ricas en carbonatos transportadas por evaporación (Bui et al., 1990). De este modo, el As puede ser retenido sobre estos carbonatos secundarios. Además, el Ca procedente de la caliza puede formar arseniatos de calcio de diferente solubilidad, $CaHAsO_4 \cdot H_2O$ o $Ca_5H_2(AsO)_4 \cdot 9H_2O$, que son las especies predominantes en el rango de pH de este trabajo (pH 5-7) (Bothe y Brown, 1999b).

El papel de los óxidos de Fe y Al en la retención de Tl y Cd ha sido descrito también por Martin y Kaplan (1998). La sorción de Tl en las fases amorfas de aluminio podría ser la responsable de la elevada retención de Tl en suelos neutro-alcalinos (Martín

et al., 2004). También, un aumento en el pH ($\text{pH} > 6.5$) facilita la sorción de TI en los óxidos del suelo (Lin y Nriagu, 1998). No se pueden descartar otros mecanismos resultantes de las interacciones de Van der Waals, como los descritos por Sposito (1989) para la sorción de Cd sobre los polímeros de Al en un suelo caolinítico. Además de la sorción de Cd sobre las fases poliméricas hidroxi-alumínicas altamente reactivas, el Cd^{2+} presente en la solución del suelo puede sufrir una rápida reacción de intercambio con el Ca^{2+} en la superficie hidratada de las partículas reprecipitadas de carbonato, seguido de una lenta recristalización de Cd^{2+} y Ca^{2+} para formar una fase sólida ideal $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{CO}_3$ sobre la superficie de estas partículas (McBride, 1999). De este modo, el incremento en la retención de Cd en los suelos tratados con EA puede ser debido a las reacciones de sorción y/o coprecipitación en las superficies de la calcita y en los oxi-hidróxidos de Fe y Al. Por tanto, varios mecanismos como adsorción, formación de clusters, soluciones sólidas homogéneas y/o heterogéneas o una combinación de estos procesos pueden estar implicados en su retención (Widerlund et al., 2005).

3.3.2. Procesos de desorción

En la Figura VI.2b se pueden observar tres áreas diferentes en la dirección del eje de desorción ficticio (representado por el vector F_2). Dentro de cada área, los valores *trat_elem* se distribuyen según los elementos y las diferencias se deben a los tratamientos, es decir, homogeneidad en la zona I y dispersión en las zonas II y III (especialmente con las variables 22, 23 y 43 correspondientes al Cd y TI en el suelo tratado con FY_1 , y al TI en el suelo tratado con $(\text{FY}+\text{EA})_1$, respectivamente). Por tanto, las zonas I, II y III se relacionan con los elementos As, Cd y TI, respectivamente. El grupo de valores *trat_elem* correspondientes al As se situaron en la parte izquierda del eje de desorción (Fig. VI.2b; en verde), indicando una tendencia menor a la desorción del As. Esto puede tener relación con la difusión intrapartícula preferencial del arseniato (H_2AsO_4^- o HAsO_4^{2-}) en la red de los polímeros de Al cuando los suelos ácidos son tratados con EA (Aguilar-Carrillo et al., 2006). También podría estar relacionado con la carga compartida (la valencia del átomo central dividido por el número de átomos de oxígeno unidos directamente) del oxi-anión arseniato (1.25). McBride (1999) clasificó diferentes oxi-aniones en función de su carga compartida y señaló que cuanto menor es la carga compartida, mayor es la carga negativa efectiva que reside en cada átomo de oxígeno, y más fuerte es el enlace iónico metal-oxi-anión, donde el metal es Al^{3+} o Fe^{3+} . Por lo tanto, la baja extractabilidad del As se puede deber al fuerte enlace entre los átomos de oxígeno del arseniato y los grupos funcionales de los polímeros hidroxi-alumínicos. Estos resultados deben ser considerados con mucho cuidado, ya que Ghosh

et al. (2006) indicaron que los experimentos con TCLP pueden subestimar la lixiviación potencial del arsénico bajo ciertas condiciones. A lo largo del eje de desorción (Fig. VI.2b; en verde), el Cd y Tl aparecen en el centro y a la derecha, respectivamente, mostrando una mayor tendencia a la desorción que el As (Tabla VI.4). En el caso del Cd, la elevada capacidad de sorción de los suelos tratados con EA (Fig. VI.2b; 32 y 62), que produce isoterma de tipo H (Fig. VI.1), no se tradujo en una menor tendencia a la desorción. Esto es debido a que las nuevas fases sólidas (CdCO_3 (otavita) y/o $(\text{Ca,Cd})\text{CO}_3$) formadas en presencia de carbonato cálcico son inestables en las condiciones de pH de las soluciones extractantes.

El Tl fue el elemento con el mayor porcentaje de extracción, en la mayoría de los tratamientos, tras la reacción con las soluciones F1 y F2 (Tabla VI.4). Esto concuerda con los bajos valores de k_d obtenidos (Tabla VI.2), sugiriendo que la retención entre las fases sorbentes del suelo y el Tl se produce a través de enlaces débiles. Esto tiene sentido ya que el Tl procedente de fuentes antropogénicas tiende a quedar retenido en posiciones fácilmente intercambiables de la superficie de los minerales del suelo (Kaplan y Mattigod, 1998). Además, Yang et al. (2005) estudiaron la distribución del Tl en perfiles de suelo próximos a escombreras piríticas y también encontraron que en los primeros 15 cm de suelo, el Tl se encontraba principalmente asociado a la fase intercambiable.

Estos resultados indican que los procesos de desorción del As, Cd y Tl, sin considerar si las muestras de suelo han sido tratadas o no, son dependientes del elemento, es decir, la influencia del tratamiento sobre los procesos de desorción no es tan importante como la naturaleza química de los elementos.

3.3.3. Relación global sorción-desorción

La proyección de los centroides de *trat_elem* sobre la representación de las variables de sorción-desorción (Fig. VI.3) confirma las conclusiones obtenidas en la sección anterior y permite extraer información adicional. Para cada elemento, los valores de los centroides correspondientes a aquellas muestras enmendadas con EA₂ (61, 62 y 63 para As, Cd y Tl, respectivamente) mostraron valores mayores de lo esperado considerando todos los tratamientos. Esto indica que, entre todas las enmiendas utilizadas en este trabajo, la EA es un enmendante extraordinario para reducir la movilidad de estos tres elementos tóxicos en el suelo.

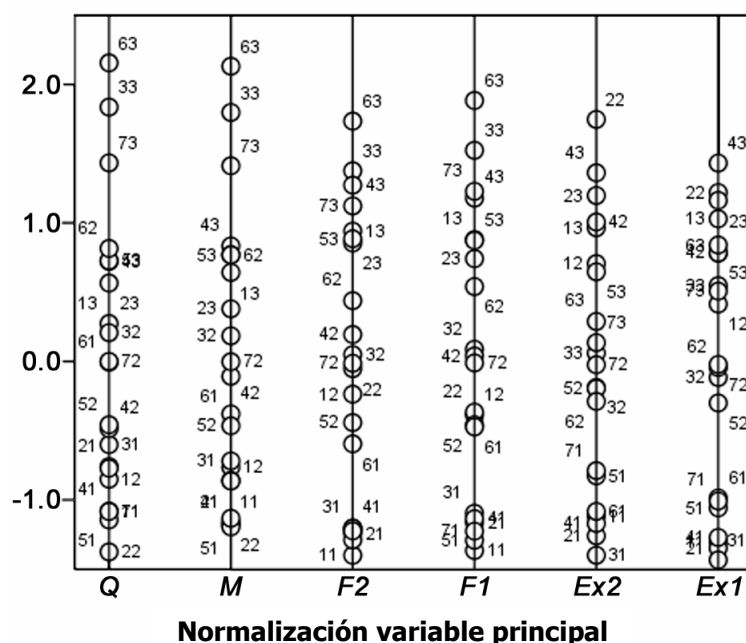


Figura VI.3. Proyección de los centroides de la variable *trat_elem* sobre las variables de sorción y desorción. El primer dígito indica el tratamiento (1, C; 2, FY₁; 3, EA₁; 4, (FY+EA)₁; 5, FY₂; 6, EA₂; 7, (FY+EA)₂). El segundo dígito indica el elemento (1, As; 2, Cd; 3, TI)

Debido a la reducción del número de objetos a clasificar y atendiendo a las diferentes posibilidades de agruparlos, el análisis de conjuntos mostró tres grupos de objetos. Además, basado en los tres grupos previamente establecidos, se generaron 2 funciones discriminantes a través del análisis discriminante. Para cada función, los mayores valores absolutos de los coeficientes de correlación intra-grupos se relacionan con una mayor capacidad para diferenciar los casos. Como se observa en la Tabla VI.5, las variables *F2* ($\rho = 0.953$) y *Q* ($\rho = 0.857$) fueron las variables independientes con el mayor valor absoluto de correlación para la función 1 y 2, respectivamente. Esto indica que la combinación de las variables *F2* (desorción) y *Q* (sorción) fue la mejor posible para clasificar los datos obtenidos en tres grupos diferentes (Fig. VI 4). El primer grupo (Fig. VI.4, A) incluye exclusivamente datos correspondientes al As y se caracteriza por una media-baja sorción y una baja desorción. Un segundo grupo (Fig. VI.4, B) incluye el resto de datos correspondientes al Cd y TI, excepto aquellos en los que el TI y EA aparecen juntos. Este segundo grupo se caracteriza por una sorción media-baja y una desorción media-alta. Además, este grupo presenta una correlación lineal entre las

variables F_2 y Q , indicando que los valores más elevados de sorción se corresponden con los valores más elevados de desorción. Por tanto, el porcentaje de extracción (Tabla VI.4) debería ser considerado como un indicador para evaluar la lixiviabilidad potencial de los elementos tóxicos en suelos contaminados. Finalmente, un tercer grupo (Fig. VI.4, C) caracterizado por la mayor sorción y la mayor desorción, incluye los valores correspondientes al TI en suelos donde la EA estaba presente, excepto en el caso de la enmienda conjunta (FY+EA)₁. Esto confirma que la presencia de EA produjo un aumento significativo en la sorción de TI en un suelo ácido (Fig. VI.4, Tabla VI.2).

Tabla VI.5. Correlaciones de Pearson intra-grupos entre las variables discriminantes y las funciones discriminantes canónicas estandarizadas

	Función	
	1	2
ρ_{F_2}	0.953*	0.304
$\rho_{F_1}^a$	0.796*	0.405
ρ_{Ex1}^a	0.472*	-0.063
ρ_Q	0.516	0.857*
ρ_M^a	0.608	0.653*
ρ_{Ex2}^a	0.322	-0.532*

* Correlaciones absolutas entre cada variable y las funciones discriminantes

^a Variables no usadas en este análisis

3.4. Observaciones con SEM

Independientemente del tratamiento aplicado, el análisis por SEM-BSE confirmó la formación de polímeros hidroxí-alumínicos amorfos asociados con partículas compuestas fundamentalmente por filosilicatos y materia orgánica. Sin embargo, no todos los tratamientos aumentaron la capacidad de retención de As, Cd y TI en la misma medida. De este modo, y en base a los datos de sorción, la discusión de este apartado se ha centrado en las muestras tratadas con EA₂, que mostraron la mayor capacidad de sorción para los tres elementos.

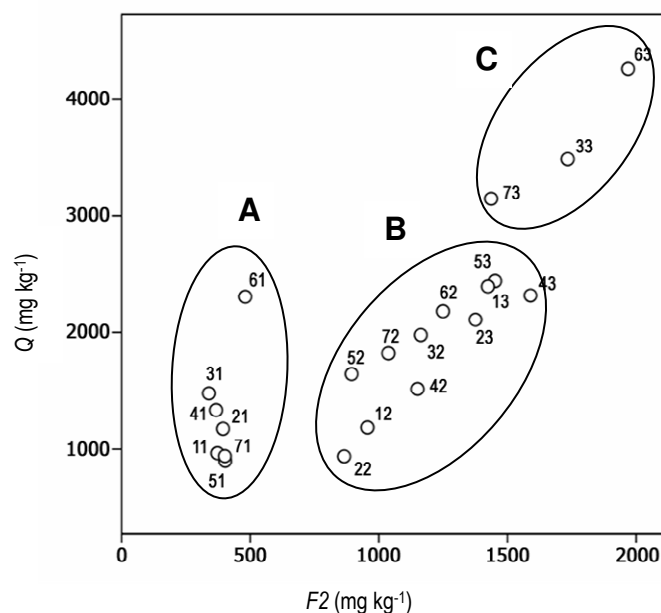


Figura VI.4. Distribución de los centroides de la variable *trat_elem* basados en la combinación de las variables *F2* (desorción) y *Q* (sorción) para clasificar los datos en tres grupos de comportamiento A, B y C. El primer dígito indica el tratamiento (1, C; 2, FY₁; 3, EA₁; 4, (FY+EA)₁; 5, FY₂; 6, EA₂; 7, (FY+EA)₂). El segundo dígito indica el elemento (1, As; 2, Cd; 3, Tl)

En las muestras tratadas con EA₂ (Fig. VI.5) los tres elementos tóxicos se encontraron asociados a estos polímeros de Al, independientemente de si fueron añadidos en una solución monoelemental (As, Fig. VI.5a,b) o trielemental (As+Cd+Tl, Fig. VI.5c,d). Durante la polimerización del Al, los aniones arseniato se pueden incorporar en la estructura del nuevo compuesto, dando lugar a la formación de nuevas capas/clústeres de hidróxido de Al capaces de atrapar al As dentro de la estructura (Arai y Sparks, 2002). Además, los iones Al³⁺ se unen rápidamente para formar iones polinucleares con forma de anillo de 6 miembros (May y Nordstrom, 1991) en una reacción del tipo:



que podrían asociarse lentamente con otros aniones (como As) para formar sólidos amorfos metaestables del tipo hidroxialuminio-anión.

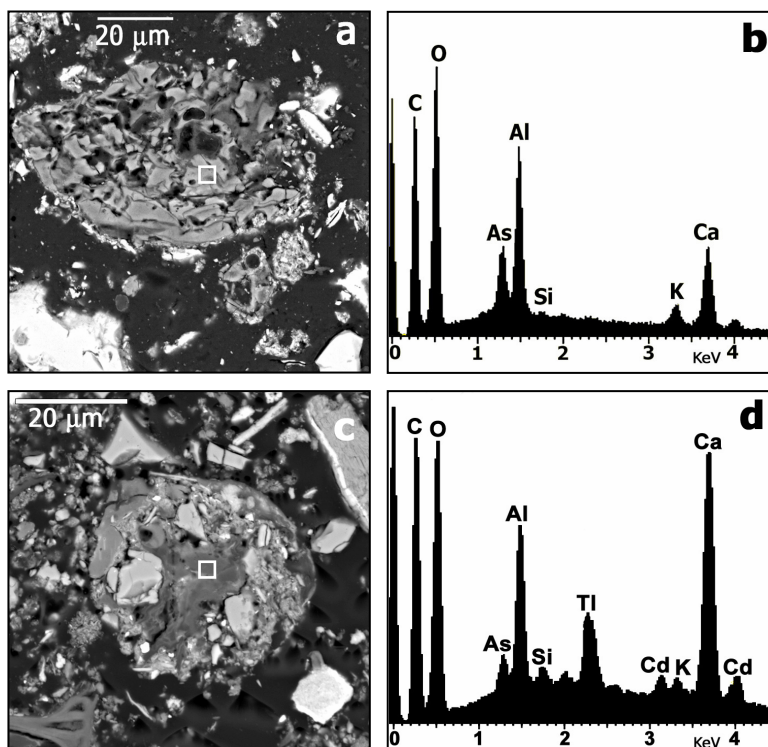


Figura VI.5. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido mostrando formaciones masivas de polímeros de Al en el suelo tratado con EA₂ después de la interacción con (a) la solución monoelemental de As y (b) su correspondiente espectro de energía dispersiva de rayos X donde se aprecia la presencia de Ca y As; (c) la solución trielemental As+Cd+Tl y (d) su correspondiente espectro de energía dispersiva de rayos X donde se observa la presencia de Ca y los tres elementos tóxicos.

Los análisis elementales obtenidos por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) indicaron que había una elevada proporción de As asociado a las formaciones masivas de polímeros de Al (Fig. VI.5b,d). Garcia-Sanchez et al. (2002) describieron resultados similares, indicando que la elevada capacidad de sorción de las formaciones hidroxialumínicas por el As se debe a su gran superficie específica y bajo grado de cristalinidad. Esto concuerda con otros estudios que muestran una fuerte correlación entre el As y el Al extraído con oxalato (Tao et al., 2006), indicando la importancia de la fijación de As en las fases amorfas de Al en el suelo. Además, la formación de estos polímeros amorfos de Al dotan al suelo de una capacidad de sorción de cationes (Cd y Tl) adicional, probablemente a través de la formación de complejos

ternarios. Garrido et al. (2006) encontraron resultados similares en la sorción de Cd, Cu y Pb sobre los polímeros hidroxialumínicos, incluyendo aniones sulfato y fosfato en su composición. El atrapamiento físico del As por los clústeres de Al podría explicar también la menor capacidad de extracción del As con TCLP respecto al Cd y Tl, especialmente en las muestras del suelo tratado con EA₂.

En la composición química de los polímeros de Al (Fig. VI.5b,d) se encontraron cantidades considerables de Ca asociadas frecuentemente con As, Cd y Tl. En la bibliografía se ha descrito que el As y Ca pueden formar diferentes arseniatos de calcio. En el rango de pH de las muestras tratadas con EA₂ (Tabla VI.1), las especies más probables son CaHAsO₄·H₂O y/o Ca₅H₂(AsO)₄·9H₂O (Bothe y Brown, 1999b). Este resultado confirma que un exceso de caliza favorece la retención de As a través de la formación de alguna de las formas de arseniato de calcio. Benzaazoua et al. (2004) encontraron compuestos de arsénico que contenían Ca en su composición, localizados alrededor de los macroporos como fases amorfas. Es posible que este tipo de procesos puedan tener lugar cuando el Cd sustituye al Ca, explicando así la presencia de ambos elementos en algunos espectros EDS (Fig. VI.5d). Si se diera este caso, la solubilidad del Cd sería del mismo orden que la del As en los procesos de extracción. Los resultados de los experimentos con TCLP indicaron que el Cd era mucho más extraíble que el As (Tabla VI.4). Esto sugiere que el Cd puede estar retenido en fases más solubles, como por ejemplo, las fases ricas en Cd sobre la superficie de CaCO₃ y, en menor medida, como arseniato de cadmio ya que no se identificaron específicamente partículas de carbonato de Cd en los análisis EDS. Además de todos estos posibles mecanismos de sorción, también hay que considerar la sorción de Cd sobre los polímeros hidroxialumínicos descrita por otros investigadores (Lothenbach et al., 1999). Se observaron formaciones masivas de polímeros de Al que contenían Cd, así como Ca y As (Fig. VI.5c,d). Kretzschmar y Schafer (2005) sugirieron que la adsorción específica de fosfato y otros aniones podía añadir carga negativa a las superficies de los coloides de óxidos de Fe y Al. Por lo tanto, es posible que las formaciones observadas en la Figura VI.5 puedan contener complejos ternarios incluyendo Cd, hidróxidos de Al y arseniatos. La química del Tl en suelos no es todavía muy conocida y hay muy pocos trabajos basados en el comportamiento geoquímico del Tl en el suelo (Yang et al., 2005). En este trabajo, se ha encontrado que el Tl está también asociado a los polímeros amorfos de Al (Fig. VI.5d). Estos resultados están de acuerdo con los trabajos de Martín et al. (2004), sugiriendo que los óxidos amorfos de Fe y Al son los componentes del suelo que juegan el papel más importante en la sorción de Tl.

4. CONCLUSIONES

La eficacia de los subproductos fosfoyeso y espuma de azucarería en la reducción de la lixiviabilidad potencial de As, Cd y Tl en un suelo ácido contaminado en el laboratorio fue distinta dependiendo del tipo de tratamiento y elemento, aunque los patrones de sorción de los tres elementos dependen principalmente de los tratamientos mientras que los de desorción dependen de la naturaleza de los elementos. Sin embargo, los resultados de este trabajo indican que la adición de EA reduce la movilidad de los tres elementos y que la cantidad de elemento retenido es mayor cuando se aplican dosis elevadas de este subproducto, especialmente en el caso del As. Esto podría ser debido a la formación de polímeros amorfos hidroxialumínicos y/o a la reprecipitación de nuevas fases sólidas de carbonatos. La baja capacidad de sorción de As en las muestras tratadas con FY puede deberse a la sorción competitiva entre los aniones sulfato y arseniato, conduciendo a estos últimos hacia posiciones de sorción más específicas. Además, la presencia de Cd podría favorecer la retención de As a través de diferentes procesos, tales como la formación indirecta de polímeros de Al como consecuencia de las reacciones de intercambio entre Ca^{2+} y Al^{3+} , la formación de complejos ternarios elemento-ligando, o la formación de arseniatos de Cd amorfos. Por otra parte, el As fue el elemento con el menor porcentaje de extracción seguido del Cd y Tl. La adición de EA como enmienda simple (EA) o conjunta (FY+EA) también redujo significativamente la lixiviabilidad de los tres elementos, especialmente cuando EA y FY+EA se encuentran en la dosis elevada.

La combinación de la capacidad de máxima sorción (Q) y la masa de elemento retenido tras la extracción con TCLP a pH 2.9 (F2) permitió clasificar los patrones globales de sorción/desorción de los elementos y los tratamientos en tres grupos caracterizados por: (1) una media-baja sorción y una baja desorción; (2) una media-baja sorción y una media-alta desorción; (3) la mayor sorción y la mayor desorción.

A través de los análisis por microscopía electrónica (SEM-EDS) se observó la retención de As, Cd y Tl sobre los polímeros hidroxialumínicos, independientemente de si los elementos se añadieron en una solución monoelemental (As) o trielemental (As+Cd+Tl). Además, en la composición química de los polímeros de Al se encontraron cantidades considerables de Ca asociadas frecuentemente con As, Cd y Tl.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L., Garcia-Gonzalez, M.T., 2006. Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: Equilibrium and kinetic experiments. *Chemosphere* 65, 2377-2387.
- Arai, Y., Sparks, D.L., 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface. *Soil Science* 167, 303-314.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., Bussiere, B., 2004. The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals Engineering* 17, 233-243.
- Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999a. Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environmental Science and Technology* 33, 3806-3811.
- Bothe, J.V., Brown, P.W., 1999b. The stabilities of calcium arsenates at 23 +/- 1 degrees C. *Journal of Hazardous Materials* 69, 197-207.
- Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1-18.
- Bui, E.N., Loeppert, R.H., Wilding, L.P., 1990. Carbonate phases in calcareous soils of the Western United-States. *Soil Science Society of America Journal* 54, 39-45.
- Eary, L.E., 1999. Geochemical and equilibrium trends in mine pit lakes. *Applied Geochemistry* 14, 963-987.
- Espejo, R., Díaz, M.C., Santano, J., 1993. Factores limitantes de la productividad en las formaciones tipo raña de Extremadura central. In: Pinilla, A. (Ed.). *La raña en España y Portugal*. Monografía CCMA. CSIC, Madrid, pp. 97-102.
- Garcia-Sanchez, A., Alvarez-Ayuso, E., Rodriguez-Martin, F., 2002. Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Minerals* 37, 187-194.
- Garrido, F., Illera, V., Campbell, C.G., García-González, M.T., 2006. Regulating the mobility of Cd, Cu and Pb in an acid soil with amendments of phosphogypsum, sugar foam, and phosphoric rock. *European Journal of Soil Science* 57, 95-105.

- Garrido, F., Illera, V., Vizcayno, C., García-González, M.T., 2003. Evaluation of industrial by-products as soil acidity amendments: chemical and mineralogical implications. *European Journal of Soil Science* 54, 411-422.
- Genc-Fuhrman, H., Bregnhøj, H., McConchie, D., 2005. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. *Water Research* 39, 2944-2954.
- Ghosh, A., Saez, A.E., Ela, W., 2006. Effect of pH, competitive anions and NOM on the leaching of arsenic from solid residuals. *Science of the Total Environment* 363, 46-59.
- Gifi, A., 1991. *Nonlinear multivariate analysis*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England.
- Giles, C.H., D'Silva, A.P., Easton, I.A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science* 47, 766-778.
- Goh, K.-H., Lim, T.-T., 2004. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere* 55, 849-859.
- Goldberg, S., 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* 66, 413-421.
- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 204-216.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution* 142, 530-539.
- Gustafsson, J.P., 2002. *Visual minteq ver. 2.30*. KTH, Stockholm, Sweden.
- Illera, V., Garrido, F., Serrano, S., García-González, M.T., 2004. Immobilization of the heavy metals Cd, Cu, and Pb in an acid soil amended with gypsum- and lime-rich industrial by-products. *European Journal of Soil Science* 55, 135-145.

- Jacobson, A.R., Klitzke, S., McBride, M.B., Baveye, P., Steenhuis, T.S., 2005a. The desorption of silver and thallium from soils in the presence of a chelating resin with thiol functional groups. *Water Air and Soil Pollution* 160, 41-54.
- Jacobson, A.R., McBride, M.B., Baveye, P., Steenhuis, T.S., 2005b. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of the Total Environment* 345, 191-205.
- Johnson, C.D., Skakle, J.M.S., Johnston, M.G., Feldman, J., Macphee, D.E., 2003. Hydrothermal synthesis, crystal structure and aqueous stability of two cadmium arsenate phases, $\text{CdNH}_4(\text{HAsO}_4)\text{OH}$ and $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Materials Chemistry* 13, 1429-1432.
- Kaplan, D.I., Mattigod, S.V., 1998. Aqueous Geochemistry of Thallium. In: Nriagu, J.O. (Ed.). *Thallium in the Environment*. John Wiley & Sons, New York, pp. 15-29.
- Kinniburgh, D.G., 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science and Technology* 20, 895-904.
- Kretzschmar, R., Schafer, T., 2005. Metal retention and transport on colloidal particles in the environment. *Elements* 1, 205-210.
- Lin, T.-S., Nriagu, J.O., 1998. Speciation of Thallium in Natural Waters. In: Nriagu, J.O. (Ed.). *Thallium in the Environment*. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 31-43.
- Lombi, E., Hamon, R.E., Wieshammer, G., McLaughlin, M.J., McGrath, S.P., 2004. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper- and arsenic-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 33, 902-910.
- Lothenbach, B., Furrer, G., Schärli, H., Schulín, R., 1999. Immobilization of zinc and cadmium by montmorillonite compounds: Effects of aging and subsequent acidification. *Environmental Science and Technology* 33, 2945-2952.
- Martín, F., García, I., Dorronsoro, C., Simón, M., Aguilar, J., Ortiz, I., Fernández, E., Fernández, J., 2004. Thallium behavior in soils polluted by pyrite tailings (Aznaícollar, Spain). *Soil & Sediment Contamination* 13, 25-36.
- Martin, H.W., Kaplan, D.I., 1998. Temporal changes in cadmium, thallium, and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. *Water, Air, and Soil Pollution* 101, 399-410.

- May, H.M., Nordstrom, D.K., 1991. Assessing the solubilities and reaction kinetics of aluminous minerals in soils. In: Ulrich, B., Sumner, M.E. (Eds.). *Soil Acidity*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 125-148.
- McBride, M.B., 1999. Chemisorption and precipitation reactions. In: Sumner, M.E. (Ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca Raton, pp. B265-B302.
- O'Reilly, S.E., Strawn, D.G., Sparks, D.L., 2001. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Science Society of America Journal* 65, 67-77.
- Sposito, G., 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York.
- Tao, Y., Zhang, S., Jian, W., Yuan, C., Shan, X.-q., 2006. Effects of oxalate and phosphate on the release of arsenic from contaminated soils and arsenic accumulation in wheat. *Chemosphere* 65, 1281-1287.
- Toma, M., Saigusa, M., 1997. Effects of phosphogypsum on amelioration of strongly acid nonallophanic andosols. *Plant and Soil* 192, 49-55.
- USEPA, 1986. *Test methods for evaluating solid wastes*. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., 1993. Surface-chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2251-2269.
- Widerlund, A., Shcherbakova, E., Carlsson, E., Holmstrom, H., Ohlander, B., 2005. Laboratory study of calcite-gypsum sludge-water interactions in a flooded tailings impoundment at the Kristineberg Zn-Cu mine, northern Sweden. *Applied Geochemistry* 20, 973-987.
- Xu, H., Allard, B., Grimvall, A., 1988. Influence of pH and organic-substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 40, 293-305.
- Yang, C., Chen, Y., Peng, P.a., Li, C., Chang, X., Xie, C., 2005. Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Science of the Total Environment* 341, 159-172.

VII. EFECTO DE LA APLICACIÓN EN LABORATORIO DE FOSFOYESO Y ESPUMA DE AZUCARERÍA EN LA LIXIVIABILIDAD POTENCIAL Y DISTRIBUCIÓN DE As, Cd y TI EN LA FASE SÓLIDA DEL SUELO

1. RESUMEN	108
2. MATERIALES Y MÉTODOS	109
2.1. Diseño experimental	109
2.1.1. <i>Procedimiento para la contaminación del suelo</i>	109
2.1.2. <i>Procedimiento de incubación</i>	109
2.1.3. <i>Experimentos de lixiviación</i>	110
2.1.4 <i>Especiación de los elementos en la fase sólida del suelo</i>	110
2.2. Análisis estadístico	112
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	113
3.1. Experimentos de incubación	113
3.2. Experimentos de lixiviación	114
3.3. Especiación de los elementos en la fase sólida del suelo	116
4. CONCLUSIONES	120
5. BIBLIOGRAFÍA	121

El contenido de este Capítulo forma parte del trabajo:

Induced reduction of the potential leachability of As, Cd and TI in an element-spiked acid soil by the application of industrial by-products.

Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L. y García-González, M.T.

Geoderma, en revisión

1. RESUMEN

Con el fin de evaluar la eficacia de dos subproductos industriales (fosfoyeso –FY– y espuma de azucarería –EA–) para reducir la lixiviabilidad potencial de un suelo contaminado por As, Cd y Tl, se han realizado una serie de experimentos de incubación y lixiviación de un suelo ácido, contaminado de manera controlada en el laboratorio y, posteriormente, tratado con los subproductos sólidos. Se estimó la efectividad de los tratamientos (EA y FY+EA) dependiendo del comportamiento de los elementos tóxicos en respuesta a la adición de un agente quelante (solución DTPA) o a una ligera acidificación (ácido acético a pH 4.93, solución TCLP). Asimismo, mediante un procedimiento de extracción química secuencial, se evaluó la movilidad potencial de los elementos retenidos como resultado de los distintos tratamientos. La aplicación de los dos subproductos produjo un aumento significativo en la capacidad de retención de As, Cd y Tl del suelo. Los test de lixiviación posteriores indicaron que en las columnas tratadas con EA y FY+EA disminuyó significativamente la cantidad de elemento lixiviado independientemente de si los experimentos se habían realizado con DTPA o con la solución acidificante. Los resultados obtenidos de la extracción secuencial indicaron que en los suelos enmendados con EA y FY+EA se había producido una redistribución de los tres elementos de la fracción soluble e intercambiable (FI) a la fracción correspondiente a los oxi-hidróxidos de Al, Fe y Mn (FII). En general, la adición de estas enmiendas a un suelo ácido contaminado con As, Cd y Tl redujo la movilidad y lixiviabilidad potencial de dichos elementos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Diseño experimental

2.1.1. Procedimiento para la contaminación del suelo

La fracción ≤ 2 mm del horizonte Ap del suelo secado al aire se reempaquetó homogéneamente a una densidad de 1.20 g cm^{-3} en columnas cilíndricas de PVC de 8 cm de diámetro y 20 cm de longitud. El interior de las paredes de las columnas fue previamente cubierto con una capa fina de vaselina para impedir flujos preferenciales por las paredes de las columnas. La masa de suelo empaquetada (1.3 kg por columna) se calculó en función de la masa requerida para los experimentos posteriores. En primer lugar y mediante el empleo de bombas peristálticas, se añadió agua destilada en la superficie de las columnas a flujo constante (47 ml h^{-1}) hasta conseguir el equilibrio entre los flujos de agua de entrada y salida. A continuación, y una vez establecidas las condiciones de humedad y flujo de agua constantes, utilizando el mismo sistema de irrigación, se añadieron a cada una de las columnas 9.25 L de una solución trielemental de aproximadamente 600 mg L^{-1} de As, Cd, y Tl obtenida a partir de sus correspondientes sales de calidad analítica KH_2AsO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y TlNO_3 . Los lixiviados de las columnas se recogieron en intervalos regulares de tiempo utilizando un colector de fracciones automatizado. De este modo, la concentración media de los elementos retenidos en las columnas se pudo calcular (29.8, 14.3 y 7 mmol kg^{-1} para el As, Cd, y Tl, respectivamente) por la diferencia entre la concentración total entrante y saliente de los elementos. Una vez finalizados los experimentos de contaminación, las columnas fueron desmanteladas y el suelo de cada una se secó y se homogeneizó minuciosamente.

2.1.2. Procedimiento de incubación

De las muestras homogeneizadas de suelo, se tomaron aproximadamente 210 g que fueron mezclados uniformemente con muestras sólidas de los subproductos. Se añadió una enmienda con EA y otra con FY+EA por sextuplicado, siguiendo un diseño experimental aleatorio y dejando otras seis muestras sin tratar como control. El tratamiento con EA se aplicó en una proporción del 1% en peso y supuso la adición de 610.5 mg de Ca. Con el fin de añadir la misma cantidad de Ca en el tratamiento conjunto FY+EA, el tratamiento incluyó la adición de 1.32 g de FY y 1.05 g de EA. Todas las muestras de suelo (control y enmendado) fueron reempaquetadas en columnas de PVC de 4.4 cm de diámetro y 15 cm de longitud con una densidad de 1.20 g cm^{-3} . Estas columnas se mantuvieron durante 3 meses a temperatura constante ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$) y

capacidad de campo. El contenido de agua se mantuvo constante durante el periodo de incubación mediante la adición de 60 ml de agua desionizada cada tres días, hasta pasar un volumen de agua de 900 mm, equivalente a un ciclo anual de lluvia en la zona experimental. Los lixiviados de cada una de las columnas se recogieron, se acidificaron ($\text{pH} \approx 2$) con HNO_3 al 65% y se almacenaron a 4 °C hasta su análisis. La concentración de As total (As, de aquí en adelante), Cd y TI se determinó por ICP-AES. La concentración de elemento retenido en el suelo tras los experimentos de incubación se calculó por diferencia entre la concentración inicial añadida y la cantidad total de elemento determinada en los lixiviados.

2.1.3. Experimentos de lixiviación

Con el fin de evaluar la movilidad de los elementos después de la aplicación de los tratamientos, la mitad de las columnas incubadas se lavaron, a flujo constante (8 ml h^{-1}) mediante el empleo de bombas peristálticas, con 300 ml de una mezcla de ácido dietilentriaminopentacético (DTPA) 0.005 M, CaCl_2 0.01 M y trietanolamina 0.1 M ajustada a pH 7.3 (Lindsay, 1979). La otra mitad de las columnas se lavaron con una solución de ácido acético a pH 4.93, correspondiente a una de las soluciones extractantes utilizadas en el *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (TCLP) de la EPA (USEPA, 1986). Para asegurar que todo el volumen de la solución añadida (DTPA o TCLP) atravesó la totalidad de la columna de suelo se añadieron 60 ml de agua desionizada a cada columna. Los lixiviados de las columnas se recogieron en intervalos regulares de tiempo, utilizando un colector de fracciones automatizado, se acidificaron ($\text{pH} \approx 2$) con HNO_3 al 65% y se almacenaron a 4 °C hasta su análisis. La concentración de As, Cd y TI se determinó por ICP-AES. La concentración de elemento retenido en el suelo tras los experimentos de lixiviación se calculó por diferencia entre la concentración de elemento retenido calculada en los experimentos de incubación anteriores y la cantidad total de elemento determinada en los lixiviados.

2.1.4 Especiación de los elementos en la fase sólida del suelo

Por lo tanto, una vez finalizados los experimentos de lixiviación, las columnas fueron desmanteladas y la muestra de cada una de ellas secada y homogeneizada. De cada una de las columnas se tomaron dos submuestras de 1 g de suelo para realizar el procedimiento de extracción química secuencial de los elementos, con el objeto de identificar los cambios en la especiación de los elementos en la fase sólida del suelo después de la aplicación de las enmiendas. El método de extracción química secuencial

utilizado fue el propuesto por la Community Bureau of Reference (BCR – (Ure et al., 1993)) de la Comisión de la Comunidad Europea, que consta de 3 pasos que caracterizan a las siguientes fracciones: (1) fracción soluble en agua, intercambiable y unida débilmente (FI, paso 1), (2) fracción unida a los oxi-hidróxidos de Al, Fe y Mn (FII, paso 2), y (3) fracción unida a la materia orgánica (FIII, paso 3). En la Tabla VII.1 se presenta un breve resumen de los reactivos empleados, así como de las condiciones de extracción. Además, de cada una de las columnas se tomaron otras 2 muestras de 0.5 g de suelo (<50 μ m) para la determinación del contenido total (Tot) de los elementos mediante digestión ácida con una mezcla de 8 ml de HNO₃ 14 M y 3 ml de HCl 12 M (Vercoutere et al., 1995). Todos los extractos fueron filtrados a vacío con filtros de nitrato de celulosa (0.45 μ m), acidificados (pH \approx 2) con HNO₃ al 65% y almacenados en tubos de polipropileno a 4 °C para su correcta conservación hasta la determinación de la concentración de As, Cd y Tl por ICP-AES.

En todas las determinaciones mediante ICP-AES, se llevaron a cabo ajustes de calibración cada 20 muestras, incluyendo blancos y controles de calibración intermedios. Las soluciones de calibración abarcaban el rango de concentración de las muestras y se prepararon en la misma matriz que los agentes extractantes usando soluciones certificadas.

Tabla VII.2. Esquema del procedimiento de extracción secuencial empleado (BCR) para la especiación de los elementos

	Fases del suelo	Extractante	Tiempo de agitación y temperatura
FI	Soluble en agua, intercambiable y unida débilmente	40 ml de CH ₃ COOH 0.11 M	16 h a temperatura ambiente
FII	Oxi-hidróxidos de Al, Fe y Mn	40 ml de HONH ₂ ·HCl 0.5 M (pH 2)	16 h a temperatura ambiente
FIII	Materia orgánica	10 ml de H ₂ O ₂ 8.8 M (pH 2)	1 h a temperatura ambiente y 1 h a 85 °C
		10 ml de H ₂ O ₂ 8.8 M (pH 2)	1 h a 85 °C
		50 ml de NH ₄ OAc 1 M (pH 2)	16 h a temperatura ambiente

Fuente: Thakur et al., (2006)

Los blancos se utilizaron para corregir cualquier ruido de fondo, mientras que las soluciones estándar de los elementos se emplearon para evaluar la precisión instrumental. La concentración de los elementos en las soluciones desconocidas se calculó a través de una curva de calibración externa. Los límites de detección se calcularon como tres veces la desviación estándar de la señal instrumental de los blancos, a partir de la repetición de 10 análisis de las soluciones de los blancos y mostraron que se pueden medir concentraciones del orden de pocos $\mu\text{g L}^{-1}$ para los tres elementos.

2.2. Análisis estadístico

Para estudiar la significancia estadística de las diferencias encontradas en todos los experimentos como resultado de los tratamientos, se realizó un análisis de la varianza (ANOVA) de 2 vías (tratamiento, elemento). En función de la homogeneidad de la varianza, se utilizaron pruebas *post-hoc* de Bonferroni o de Tamhane para establecer las diferencias estadísticas entre los pares resultantes de la combinación del tratamiento y el elemento. Todos los análisis estadísticos se llevaron a cabo utilizando el programa estadístico SPSS v. 15.0 (SPSS, Inc., Chicago, IL).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Experimentos de incubación

Tras el periodo de incubación, el porcentaje de elemento retenido en las muestras control respecto a la concentración inicial fue 70, 88 y 60% de As, Cd y Tl, respectivamente (Tabla VII.2). Considerando los resultados de Aguilar-Carrillo et al. (2007), estos índices de retención pueden ser indicativos de la gran tendencia que tiene el Tl a quedar retenido en posiciones fácilmente intercambiables, mostrando una gran movilidad comparado con As y Cd. Además, As y Cd forman complejos de esfera interna más estables con los grupos superficiales hidroxilo de las fracciones pobremente cristalinas y con los oxi-hidróxidos amorfos de Fe y Al (Cowen et al., 1991; Liang et al., 2007), cuyo contenido en el suelo es considerable (Capítulo III, Tabla III.1). Por otra parte, la presencia simultánea de As y Cd fomenta su retención a través de la formación de complejos ternarios superficiales (Aguilar-Carrillo et al., 2007; Liang et al., 2007).

La interacción de los tratamientos EA y FY+EA con el suelo a través del período de incubación aumentó significativamente la retención de As, Cd y Tl en las muestras (Tabla VII.2). Si se comparan ambos tratamientos, las muestras incubadas con EA mostraron el mayor aumento en la cantidad de elemento retenida. Como resultado de este tratamiento, el porcentaje de retención ascendió hasta el 87, 99 y 87% para el As, Cd y Tl, respectivamente, suponiendo un incremento del 25, 12 y 44% sobre la cantidad de elemento retenido en el suelo control. En el caso del tratamiento FY+EA, el porcentaje de retención fue significativamente menor que en el tratamiento EA, con índices de retención del 84, 93 y 74% para el As, Cd y Tl, respectivamente. Este efecto mayor del tratamiento con EA puede deberse a la mayor proporción de carbonato cálcico de este subproducto, que dota al suelo de una capacidad de sorción específica por el As (Alexandratos et al., 2007), Cd (Thakur et al., 2006) y Tl (Lin y Nriagu, 1998), a través de diferentes reacciones de retención y otros mecanismos derivados del aumento del pH del suelo.

También destaca la cantidad de As retenido en las muestras tratadas con ambas enmiendas, siendo bastante similar en todos los casos a pesar de la presencia de aniones sulfato en el tratamiento FY+EA y su tendencia a competir con los aniones arseniato por las posiciones de sorción (Jia y Demopoulos, 2005). Además, la cantidad de Ca lixiviado en las columnas incubadas con FY+EA es aproximadamente 4 veces la de EA. Ambos resultados indican que una fracción de Ca y sulfato pueden lixivarse como par iónico CaSO_4^0 como sugieren Campbell et al. (2006).

Tabla VII.2. Concentración media (mg kg^{-1}) de As, Cd y Tl retenido en las columnas de suelo tras el período de incubación. En paréntesis, calculado como porcentaje de la concentración inicial

	As	Cd	Tl
C ^a	20.8 (70)	12.6 (88)	4.2 (60)
EA	26.0 (87)	14.2 (99)	6.1 (87)
FY+EA	25.0 (84)	13.3 (93)	5.2 (74)
PSE ^b	0.18	0.07	0.04

^a C, control; FY, fosfoyeso; EA, espuma de azucarería

^b PSE, error estándar común ($P \leq 0.05$) ($n=6$) para cada elemento y dentro de la misma columna

3.2. Experimentos de lixiviación

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo para evaluar la liberación potencial de los elementos retenidos en las columnas de suelo, como consecuencia de la adición de un agente quelante (solución DTPA) o de una débil acidificación (ácido acético a pH 4.93, solución TCLP). Tanto la solución de DTPA como la del test TCLP se han utilizado en diversos trabajos para valorar la efectividad de diferentes tratamientos en la remediación *in situ* de suelos contaminados (Berti y Cunningham, 1997; Hettiarachchi et al., 2000; Hodson et al., 2000; Contin et al., 2007; Liu y Zhao, 2007). La cantidad resultante de elemento retenido (TCLP_R y DTPA_R) y lixiviado (TCLP_L y DTPA_L), así como sus razones correspondientes ($\text{TCLP}_{L/R}$ y $\text{DTPA}_{L/R}$) después de la aplicación de los experimentos se encuentran en la Tabla VII.3.

Excepto para el caso del Cd en las columnas control que fueron lixiviadas con DTPA, la cantidad de elemento retenido en el suelo tras los procedimientos de lixiviación es mayor que la cantidad de elemento determinado en los lixiviados, es decir, que $\text{TCLP}_{L/R}$ y $\text{DTPA}_{L/R}$ son menores que uno (Tabla VII.3). Por tanto, una fracción importante de los elementos contaminantes queda fijada en el suelo a través de mecanismos de retención no reversibles, en respuesta a la adición de un agente quelante o a una ligera

acidificación. La adición de las enmiendas redujo la lixiviabilidad de los tres elementos y, por consiguiente, los valores de $TCLP_{L/R}$ y $DTPA_{L/R}$ son significativamente menores que en las columnas control. Por otro lado, los valores de $DTPA_{L/R}$ son mayores que los de $TCLP_{L/R}$, excepto en el caso del TI. Esto sugiere que los mecanismos de sorción de As y Cd, inducidos por la adición de EA y FY+EA son más resistentes a los cambios en el pH del suelo que a la adición de ligandos orgánicos quelantes como el DTPA, que es capaz de formar complejos fuertes con metales y semimetales.

En general, y como se observa en la Tabla VII.3, el tratamiento con EA proporciona al suelo una mayor capacidad de retención de los tres elementos que el tratamiento con FY+EA. En el caso del As, tanto el valor de $TCLP_{L/R}$ como el de $DTPA_{L/R}$ son significativamente menores en las columnas tratadas con EA que en las tratadas con FY+EA. Esto puede ser el resultado de la disolución de una fracción de yeso que permaneció sin disolver en las muestras después del periodo de incubación y la posterior liberación de aniones sulfato que rápidamente desplazan a los aniones arseniato (O'Reilly et al., 2001). El efecto de las enmiendas en la reducción de la lixiviabilidad del Cd es más pronunciado en respuesta a la acidificación que a la adición de la solución DTPA. El Cd muestra una gran afinidad por las posiciones de intercambio de las superficies minerales (Bradbury y Baeyens, 2005).

Esta fracción de Cd intercambiable es fácilmente desplazada por el Ca añadido como $CaCl_2$ en la solución de DTPA, reduciendo drásticamente la efectividad aparente de ambas enmiendas en la disminución de la movilidad del Cd. En cambio, una ligera acidificación por la adición de la solución TCLP (pH 4.93) promueve más específicamente la liberación de la fracción de Cd que queda retenida en el suelo a través de mecanismos de sorción dependientes del pH, como la formación de complejos de esfera interna sobre los oxi-hidróxidos de Fe y Al (amorfo y cristalinos) (Cowen et al., 1991) o incluido en las nuevas fases sólidas de carbonato (McBride, 1999). En el caso de las columnas tratadas con FY+EA, la presencia de los aniones sulfato y arseniato en la solución del suelo puede aumentar la lixiviabilidad del Cd a través de la formación de los correspondientes complejos par iónico ligando-Cd como $CdSO_4^0$ (Lindsay, 1979; Zhang y Peak, 2007) o algún tipo de arseniato de cadmio ($CdHAsO_4^0$). Si bien cálculos teóricos realizados con el programa de modelización geoquímica Visual MINTEQ (Gustafsson, 2002) no predicen la formación de dichos complejos, se han descrito complejos análogos con iones fosfato y Ca (Lindsay, 1979) que tienen un comportamiento geoquímico equivalente al arseniato y al Cd, respectivamente (McBride, 1994; Adriano, 2001), debido a la gran similitud en su tamaño y en sus valores de pK_a .

Tabla VII.3. Concentración media (mg kg^{-1}) de elemento lixiviado (L) o retenido (R) en las columnas de suelo re-empaquetado tras los experimentos de lixiviación

		TCLP_L	TCLP_R	TCLP_{L/R}	DTPA_L	DTPA_R	DTPA_{L/R}
As	C ^a	0.65	20.0	0.032	1.07	19.8	0.054
	EA	0.58	25.4	0.023	0.72	25.3	0.029
	FY+EA	0.86	24.1	0.036	0.95	24.1	0.039
	PSE ^b	0.05	0.1	0.002	0.08	0.2	0.003
Cd	C	2.27	10.3	0.220	7.76	4.81	1.627
	EA	0.52	13.6	0.038	6.42	7.71	0.840
	FY+EA	1.38	11.9	0.116	5.84	7.43	0.790
	PSE	0.06	0.05	0.006	0.4	0.4	0.140
Tl	C	0.97	3.26	0.300	1.09	3.14	0.347
	EA	1.04	5.07	0.205	0.62	5.49	0.114
	FY+EA	0.90	4.31	0.208	0.50	4.70	0.106
	PSE	0.04	0.04	0.011	0.03	0.04	0.011

^a C, control; FY, fosfoyeso; EA, espuma de azucarería

^b PSE, error estándar común ($P \leq 0.05$) ($n=6$) para cada elemento y dentro de la misma columna

Por último, ambos tratamientos reducen por igual la lixiviabilidad de Tl y su efectividad es más evidente frente a la adición de la solución de DTPA que a la de ácido acético. Esto es el resultado de la tendencia que presenta el Tl a quedar débilmente retenido en el suelo en las posiciones de carga permanente de las fases reactivas del suelo y, por lo tanto, fácilmente intercambiable por los protones añadidos con la solución de TCLP.

3.3. Especiación de los elementos en la fase sólida del suelo

Los procedimientos de extracción secuencial selectiva se utilizan frecuentemente para estimar la movilidad de los elementos tóxicos en suelos (Chlopecka y Adriano, 1996). A través de estas técnicas de extracción se puede estudiar la distribución de los

elementos en diferentes fracciones que se definen en función de la extractabilidad química, y valorar así, el riesgo inherente de las asociaciones de los elementos con la matriz del suelo. Sin embargo, las extracciones no son totalmente específicas y pueden producirse solapamientos entre las distintas fracciones (Ma y Rao, 1997). A pesar de que resulta dudoso suponer que las formas nominales de los elementos extraídos del suelo representan asociaciones reales, estas técnicas se aplican a menudo para comparar los cambios químicos que tienen lugar en un mismo suelo o en suelos similares, como resultado de la aplicación de diferentes tratamientos (Berti y Cunningham, 1997).

La adición de ambas enmiendas produjo cambios significativos en la distribución de la masa total de cada elemento que queda retenido en las fracciones sólidas establecidas en el procedimiento de extracción secuencial BCR (Tabla VII.4). También, las cantidades totales de elemento extraído tras los experimentos de lixiviación son significativamente mayores en las columnas tratadas que en las control, confirmando los resultados obtenidos en secciones anteriores. En general, el tratamiento con EA indujo la retención de As, Cd y TI en formas menos extraíbles que las producidas por el tratamiento FY+EA. Sin embargo, la distribución de los elementos tóxicos respecto a su contenido total es similar en todas las columnas tratadas, independientemente de si los experimentos de lixiviación se realizaron con la solución acidificante (TCLP) o con DTPA, excepto para el Cd. En este caso, la adición de Ca incluido en la solución de DTPA produjo una reducción selectiva en la cantidad de Cd asociado a la fracción intercambiable (FI) comparado con la obtenida tras la lixiviación con TCLP.

Como se observa en la Tabla VII.4, en las muestras contaminadas y enmendadas con EA y FY+EA se produjo una redistribución de los elementos tóxicos de la fracción soluble e intercambiable (FI) a la fracción unida a los (hidr)óxidos de Al, Fe y Mn (FII). Se han descrito resultados similares en suelos contaminados tratados con barro rojo (Lombi et al., 2002) o con fosfato (Liu y Zhao, 2007). La adición de ambas enmiendas EA y FY+EA induce la formación y retención de polímeros hidroxialumínicos en el suelo (Toma y Saigusa, 1997; Garrido et al., 2003) a través de varios procesos, donde la presencia de Ca en la solución del suelo y su intercambio con el Al intercambiable juegan un papel fundamental (Alcordo y Rechigl, 1993). Esta nueva fase sólida dota al suelo con una mayor capacidad de retención de estos elementos tóxicos (Aguilar-Carrillo et al., 2007), reduciendo su extractabilidad y, por tanto, su lixivabilidad potencial. En los procesos de retención sobre esta nueva fase sólida pueden estar implicados diferentes mecanismos: (i) adsorción directa de los elementos en la grupos hidroxilo superficiales de los polímeros Al-OH (Goldberg y Johnston, 2001), (ii) formación de complejos

ternarios resultantes de la sorción cooperativa de aniones y cationes (Liang et al., 2007), o (iii) coprecipitación y/o atrapamiento de los elementos tóxicos en la estructura de los polímeros Al-OH (Arai y Sparks, 2002). A partir de los resultados obtenidos, es evidente la mayor tendencia del As, comparada con la de Cd y Tl, a quedar retenido en las fases minerales amorfas o cristalinas de los oxi-hidróxidos de Fe y Al. Mientras que la cantidad de As asociado a las fracciones FI y FII es similar en las columnas tratadas, la cantidad de Cd y Tl en la fracción FI es significativamente mayor que la asociada a la fracción FII. En la retención de los tres elementos tóxicos podrían considerarse también otros procesos relacionados con la formación de nuevas fases sólidas como arseniatos de cadmio amorfos, originados como consecuencia de la reacción de intercambio entre Ca y Cd en los arseniatos de calcio (Aguilar-Carrillo et al., 2007) o la retención y coprecipitación de Cd (McBride, 1999) o As (Alexandratos et al., 2007) en las superficies de la calcita. Todos estos mecanismos de retención son parcialmente inestables en las condiciones ácidas (pH 2) del paso 2 del procedimiento BCR y, por tanto, pueden contribuir a la cantidad de elemento asociado a la fracción FII. Por último, el bajo contenido de materia orgánica del horizonte Ap del suelo (33 mg kg^{-1}) puede explicar la pequeña cantidad de As, Cd y Tl asociados a la fracción FIII (Tabla VII.4).

Tabla VII.4. Distribución de los elementos (mmol kg⁻¹) estimada mediante el procedimiento de extracción secuencial BCR después de los experimentos de lixiviación. En paréntesis, porcentaje respecto al contenido total de elemento

		Tras test con TCLP				Tras test con DTPA			
		C ^a	EA	FY+EA	PSE ^b	C	EA	FY+EA	PSE
As	FI ^c	9.5 (53)	11.0 (46)	9.9 (47)	0.3	9.4 (53)	11.5 (48)	11.3 (48)	0.4
	FII	5.6 (31)	10.9 (46)	8.7 (41)	0.4	6.2 (35)	11.9 (50)	10.4 (44)	0.9
	FIII	1.2 (7)	1.6 (7)	1.9 (9)	0.1	1.3 (7)	1.8 (8)	1.8 (8)	0.2
	Tot	17.9	23.8	21.2	0.4	17.6	23.8	23.4	0.3
Cd	FI	10.1 (107)	11.9 (88)	9.6 (90)	0.5	2.1 (62)	6.5 (92)	5.8 (78)	0.4
	FII	1.2 (13)	2.2 (16)	1.8 (17)	0.1	0.5 (15)	1.7 (24)	1.7 (23)	0.1
	FIII	0.1 (1)	0.2 (1)	0.2 (2)	0.01	0.1 (3)	0.2 (3)	0.2 (3)	0.01
	Tot	9.4	13.6	10.7	0.1	3.4	7.1	7.4	0.3
Tl	FI	3.5 (78)	4.4 (76)	3.5 (76)	0.3	4.0 (82)	5.2 (76)	4.4 (75)	0.4
	FII	0.5 (11)	1.2 (21)	0.9 (20)	0.05	0.5 (10)	1.3 (19)	1.2 (20)	0.1
	FIII	0.1 (2)	0.3 (5)	0.2 (4)	0.03	0.2 (4)	0.4 (6)	0.3 (5)	0.03
	Tot	4.5	5.8	4.6	<0.01	4.9	6.8	5.9	<0.01

^a C, control; FY, fosfoyeso; EA, espuma de azucreña

^b PSE, error estándar común ($P \wedge 0.05$) (n=3) para cada fracción y dentro de la misma fila

^c FI, FII y FIII, fracciones descritas en la Tabla VII.1; Tot, digestión con agua regia

4. CONCLUSIONES

La interacción de ambos tratamientos, espuma de azucarería (EA) y fosfoyeso + espuma de azucarería (FY+EA), con las muestras del horizonte Ap de un suelo ácido contaminado en el laboratorio con As, Cd y Tl aumentó significativamente la retención de los tres elementos tóxicos al cabo de los tres meses de incubación. Sin embargo, la aplicación de EA produjo mejores resultados que la enmienda conjunta con ambos subproductos industriales.

En todos los casos, excepto para el Cd en las columnas sin enmendar (control) lixiviadas con DTPA, se redujo la lixivabilidad de los tres elementos por la adición de las enmiendas. En el caso del As y Cd, los mecanismos de sorción resultantes, promovidos por la adición de EA y FY+EA, son más resistentes a una ligera acidificación que a la adición de sustancias quelantes, las cuales son capaces de formar complejos fuertes con metales y semimetales. En las columnas tratadas con FY+EA, la presencia de aniones sulfato y arseniato en la solución del suelo puede aumentar la lixivabilidad del Cd a través de la formación de los correspondientes complejos par iónico ligando-Cd.

En las columnas contaminadas y enmendadas con EA y FY+EA se produjo una redistribución de los elementos tóxicos de la fracción soluble e intercambiable (FI) a la fracción unida a los (hidr)óxidos de Al, Fe y Mn (FII). La adición de ambas enmiendas favoreció la formación y retención de polímeros hidroxialumínicos en el suelo, proporcionando nuevas superficies de sorción donde los elementos tóxicos pueden ser retenidos a través de diferentes mecanismos, reduciendo su extractabilidad y, por tanto, su lixivabilidad potencial. También habría que considerar otros mecanismos de retención como la formación de nuevas fases sólidas.

En resumen, tanto la aplicación de EA como de FY+EA son tratamientos apropiados para reducir la lixivabilidad potencial de aniones y cationes tóxicos en suelos contaminados y su uso como estrategia de remediación de áreas contaminadas puede ser considerada como una buena elección. Sin embargo, los mecanismos de retención inducidos en los suelos tratados con estas enmiendas no son resistentes a una fuerte acidificación. Por tanto, los suelos contaminados sometidos a estos métodos de remediación deben ser controlados y mantenidos por encima de ciertos niveles de pH para prevenir la movilización potencial de los elementos tóxicos desde el suelo hacia otros compartimentos del medioambiente.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- Aguilar-Carrillo, J., Barrios, L., Garrido, F., Garcia-Gonzalez, M.T., 2007. Effects of industrial by-product amendments on As, Cd and Tl retention/release in an element-spiked acidic soil. *Applied Geochemistry* 22, 1515-1529.
- Alcorido, I.S., Rechcigl, J.E., 1993. Phosphogypsum in agriculture: a review. *Advances in Agronomy* 49, 55-118.
- Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2007. Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4172-4187.
- Arai, Y., Sparks, D.L., 2002. Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminum oxide-water interface. *Soil Science* 167, 303-314.
- Berti, W.R., Cunningham, S.D., 1997. In-place inactivation of Pb in Pb-contaminated soils. *Environmental Science and Technology* 31, 1359-1364.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2005. Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4187-4197.
- Campbell, C.G., Garrido, F., Illera, V., Garcia-Gonzalez, M.T., 2006. Transport of Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with phosphogypsum, sugar foam and phosphoric rock. *Applied Geochemistry* 21, 1030-1043.
- Contin, M., Mondini, C., Leita, L., De Nobili, M., 2007. Enhanced soil toxic metal fixation in iron (hydr)oxides by redox cycles. *Geoderma* 140, 164-175.
- Cowen, C.E., Zachara, J.M., Resch, C.T., 1991. Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements. *Environmental Science and Technology* 25, 437-446.
- Chlopecka, A., Adriano, D.C., 1996. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environmental Science and Technology* 30, 3294-3303.

- Garrido, F., Illera, V., Vizcayno, C., García-González, M.T., 2003. Evaluation of industrial by-products as soil acidity amendments: chemical and mineralogical implications. *European Journal of Soil Science* 54, 411-422.
- Goldberg, S., Johnston, C.T., 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 204-216.
- Gustafsson, J.P., 2002. Visual minteq ver. 2.30. KTH, Stockholm, Sweden.
- Hettiarachchi, G.M., Pierzynski, G.M., Ransom, M.D., 2000. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide. *Environmental Science and Technology* 34, 4614-4619.
- Hodson, M.E., Valsami-Jones, E., Cotter-Howells, J.D., 2000. Bonemeal additions as a remediation treatment for metal contaminated soil. *Environmental Science and Technology* 34, 3501-3507.
- Jia, Y., Demopoulos, G.P., 2005. Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution: Influence of media (sulfate vs nitrate), added gypsum, and pH alteration. *Environmental Science and Technology* 39, 9523-9527.
- Liang, J., Xu, R., Jiang, X., Wang, Y., Zhao, A., Tan, W., 2007. Effect of arsenate on adsorption of Cd(II) by two variable charge soils. *Chemosphere* 67, 1949-1955.
- Lin, T.-S., Nriagu, J.O., 1998. Speciation of thallium in natural waters. In: Nriagu, J.O. (Ed.). *Thallium in the Environment*. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 31-43.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, New York.
- Liu, R., Zhao, D., 2007. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles. *Chemosphere* 68, 1867-1876.
- Lombi, E., Zhao, F.-J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., McGrath, S.P., 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution* 118, 435-443.
- Ma, L.Q., Rao, G.N., 1997. Effects of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 26, 788-794.

- McBride, M.B., 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- McBride, M.B., 1999. Chemisorption and precipitation reactions. In: Sumner, M.E. (Ed.). Handbook of Soil Science. CRC Press, Boca Raton, pp. B265-B302.
- O'Reilly, S.E., Strawn, D.G., Sparks, D.L., 2001. Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. Soil Science Society of America Journal 65, 67-77.
- Thakur, S.K., Tomar, N.K., Pandeya, S.B., 2006. Influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate. Geoderma 130, 240-249.
- Toma, M., Saigusa, M., 1997. Effects of phosphogypsum on amelioration of strongly acid nonallophanic andosols. Plant and Soil 192, 49-55.
- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy-metals in soils and sediments - An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission-of-the-european-communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 51, 135-151.
- USEPA, 1986. Test methods for evaluating solid wastes. U.S. Gov. Print. Office, Washington, D.C.
- Vercoutere, K., Fortunati, U., Muntau, H., Griepink, B., Maier, E.A., 1995. The certified reference materials CRM 142 R light sandy soil, CRM 143 R sewage sludge amended soil and CRM 145 R sewage sludge for quality control in monitoring environmental and soil pollution. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 352, 197-202.
- Zhang, G.Y., Peak, D., 2007. Studies of Cd(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface by ATR-FTIR spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 2158-2169.

VIII. CONCLUSIONES

En esta Memoria se describe el estudio de la viabilidad de la utilización de dos subproductos industriales, fosfoyeso y espuma de azucarería, para mejorar la capacidad de retención de los elementos tóxicos As, Cd y Tl en un suelo ácido degradado. Con este estudio se pretende por un lado, habilitar soluciones de remediación *in situ* de suelos contaminados con elementos tóxicos de distinta naturaleza iónica y por otro, dar una vía de reutilización a estos subproductos industriales, reduciendo así el riesgo medioambiental asociado a su almacenamiento.

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La aplicación de fosfoyeso y espuma de azucarería en forma de enmiendas simples o conjuntas, en un suelo ácido en condiciones de campo, después de dos años de su aplicación, produce un aumento significativo en los valores de pH (excepto el caso del fosfoyeso) y del contenido en Ca del complejo de cambio. Se produce también una reducción significativa del contenido en Al del complejo de cambio y un aumento del contenido en Al amorfo, lo que corrobora el empleo de estos subproductos como enmendantes de la acidez y de la fitotoxicidad del Al, especialmente en el caso de la enmienda conjunta de fosfoyeso y espuma de azucarería.
2. A través de la realización de experimentos de cinéticas de sorción, se determinó que la sorción de As, Cd y Tl sigue una cinética de pseudo-segundo orden, con una velocidad de sorción mayor para las especies catiónicas (Cd, Tl) que para la especie aniónica (As). El comportamiento en la cinética de sorción de As, Cd y Tl fue dependiente de la naturaleza iónica de cada elemento, incluyendo una combinación compleja de mecanismos difusivos, tales como los procesos de difusión laminar e intrapartícula. Se pudo confirmar, además, que la difusión laminar fue la etapa limitante de la velocidad en el proceso de sorción de los tres elementos.
3. Los datos de sorción de As, Cd y Tl, en las muestras enmendadas en las parcelas de experimentación con fosfoyeso y espuma de azucarería después de dos años de la aplicación de las enmiendas, presentaron un comportamiento no lineal que se ajustó adecuadamente al modelo de Langmuir, en la mayoría de los casos. El

estudio de los mecanismos de retención de As, que incluye fenómenos de coprecipitación y atrapamiento, demostró que los procesos de difusión dependientes del tiempo de residencia del As, pueden llegar a ser extremadamente importantes en el control de su velocidad de sorción en las posiciones superficiales de los componentes de la fase sólida del suelo.

4. Los estudios de sorción de As, Cd y Tl realizados a 35 y 50 °C, utilizando las muestras enmendadas en las parcelas de experimentación con fosfoyeso y espuma después de dos años de la aplicación de las enmiendas, permitieron obtener los cambios en la energía libre, entalpía y entropía del proceso de sorción. Estos datos mostraron la naturaleza espontánea de los procesos de sorción de los tres elementos, especialmente en el suelo enmendado con espuma de azucarería, donde la espontaneidad de la sorción de Cd y Tl aumentó significativamente. Por otra parte, los valores positivos de entropía y entalpía (excepto en el caso del Tl en las muestras enmendadas con espuma de azucarería) indicaron el aumento de la afinidad de los suelos enmendados por As, Cd y Tl y la naturaleza endotérmica de las reacciones de sorción, respectivamente.
5. Las relaciones estadísticas entre los parámetros de sorción cinéticos y en equilibrio de As, Cd y Tl en las muestras enmendadas en campo con los subproductos, dependen de la naturaleza de los elementos tóxicos. A través de un procedimiento de escalamiento óptimo se confirmó que existía una correlación estadística entre la capacidad de sorción y la energía libre, indicando una mayor espontaneidad y viabilidad en los procesos de sorción, cuanto mayor es la cantidad de elemento retenido. Del mismo modo, la difusión intrapartícula y la constante de velocidad de sorción están inversamente correlacionadas, sugiriendo una ralentización del equilibrio en la retención de los elementos, a medida que los procesos de difusión son más relevantes.
6. La interpretación, desde un punto de vista multivariante, de las relaciones entre los parámetros de sorción en equilibrio y de desorción de As, Cd y Tl y los tratamientos con fosfoyeso y espuma, se realizó utilizando análisis de componentes principales categórico. Se pudo concluir que los patrones de sorción de los tres elementos dependen principalmente de los tratamientos y los de desorción de la naturaleza de los elementos.

7. La realización de experimentos de sorción en equilibrio con soluciones mono- (As), bi- (As, Tl) y tri-elementales (As+Cd+Tl) en las muestras enmendadas con espuma en las parcelas experimentales, permitió concluir que la presencia de Cd es la responsable del incremento de la retención de As a través de distintos procesos, tales como: i) la formación indirecta de polímeros de Al, con elevada capacidad de sorción de As, ii) la formación de complejos ternarios elemento-ligando resultantes de la sorción cooperativa entre aniones arseniato y Cd^{2+} y iii) la formación de arseniatos de Cd amorfos.
8. La adición de espuma de azucarería redujo la movilidad de As, Cd y Tl y la cantidad de elemento retenido es mayor cuando se aplican dosis elevadas de este subproducto, especialmente en el caso del As. Esto podría ser debido a la formación de polímeros hidroxialumínicos amorfos y/o a la reprecipitación de nuevas fases sólidas de carbonatos. La baja capacidad de sorción de As en las muestras tratadas con la enmienda aislada de fosfoyeso, puede estar relacionada con los procesos de sorción competitiva entre los aniones sulfato y arseniato, conduciendo a estos últimos hacia posiciones de sorción más específicas.
9. En las muestras enmendadas con espuma y espuma+fosfoyeso, y contaminadas con As, Cd y Tl en el laboratorio, los mecanismos de sorción de As y Cd en la fase sólida del suelo son más resistentes a una ligera acidificación que a la adición de sustancias quelantes. La presencia de aniones sulfato y arseniato en la solución del suelo, en el caso de las muestras enmendadas con espuma+fosfoyeso, puede aumentar la lixiviabilidad del Cd a través de la formación de los correspondientes complejos par iónico ligando-Cd.
10. En las muestras enmendadas con espuma y espuma+fosfoyeso y contaminadas con As, Cd y Tl en el laboratorio, se produjo una redistribución de los elementos tóxicos de la fracción soluble e intercambiable a la fracción unida a los oxihidróxidos de Al y Fe. La adición de ambas enmiendas favoreció la formación y retención de polímeros hidroxialumínicos en el suelo, proporcionando nuevas superficies de sorción donde los elementos tóxicos pueden quedar retenidos a través de diferentes mecanismos, reduciendo su extractabilidad y, por tanto, su lixiviabilidad potencial. También habría que considerar otros mecanismos de retención como la formación de nuevas fases sólidas.

11. Tanto la aplicación de espuma como de espuma+fosfoyeso son tratamientos apropiados para reducir la lixiviabilidad potencial de As, Cd y Tl en suelos contaminados y su uso como estrategia de remediación de áreas contaminadas puede ser considerada como una buena elección. Sin embargo, los mecanismos de retención inducidos en los suelos tratados con estas enmiendas, no son resistentes a una fuerte acidificación. Por tanto, los suelos contaminados sometidos a estos tratamientos de remediación deben ser controlados y mantenidos por encima de ciertos niveles de pH, para prevenir la movilización de los elementos tóxicos desde el suelo hacia otros compartimentos del medioambiente.